

# **NACHVERFOLGUNG VON NIEDERSCHLAGSWÄSSERN IM PORÖSEN MEDIUM ANHAND VON $\delta^2\text{H}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ - STABILISOTOPENSIGNATUREN UND ELEKTRISCHER LEITFÄHIGKEIT – EINE KRITISCHE BEWERTUNG**

Kumulative Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

auf dem Fachgebiet der Grundwasserwirtschaft

vorgelegt von:

Diplomingenieur (Dipl.-Ing.) Martin Ortwin Binder  
(geboren am 17.10.1986 in Dresden, Deutschland)

eingereicht am:

09.03.2020

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. Olaf Kolditz

Technische Universität Dresden, Dresden / Helm-  
holtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Leipzig

Gutachter:

Prof. Dr. Rudolf Liedl

Technische Universität Dresden, Dresden

Dr.-Ing. Catalin Stefan

Technische Universität Dresden, Dresden

(TU Dresden Young Investigator)

Prof. Dr. Thomas Vienken

Hochschule Weihenstephan-Triesdorf, Straubing /  
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ,  
Leipzig

Datum der Verteidigung:

06.11.2020

Englischer Titel:

Tracing of precipitation waters in porous media via  $\delta^2\text{H}$  /  $\delta^{18}\text{O}$  stable isotope signatures and electrical conductivity – A critical assessment

Bestätigung der Übereinstimmung

Dieses Exemplar stimmt mit dem Original der kumulativen Dissertation „Nachverfolgung von Niederschlagswässern im porösen Medium anhand von  $\delta^2\text{H}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Stabilisotopensignaturen und elektrischer Leitfähigkeit – Eine kritische Bewertung“ von Martin Ortwin Binder, eingereicht am 09.03.2020 und verteidigt am 06.11.2020 in Dresden, überein. Änderungen gegenüber der eingereichten Version der Arbeit wurden nur auf Verlangen der Promotionskommission und unter Zustimmung des betreuenden Hochschullehrers Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Liedl vorgenommen.



**Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als diese kenntlich gemacht worden.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen erhalten. Insbesondere erfolgte dies bei der Anfertigung der Peer-Review-Fachartikel, welche Bestandteil dieser kumulativen Dissertation sind. Mein eigener Anteil an den Fachartikeln sowie die ebenfalls beteiligten Personen sind umseitig (Abschnitt „Auflistung der Veröffentlichungen“) angegeben. Die nicht als Artikel veröffentlichten Feldversuche in Kapitel 7.2 wurden in Teilen wissenschaftlich unterstützt durch Falk Händel, Stephan Klotzsch und Felix Tritschler. Die Datenerhebung des bisher ebenfalls nicht veröffentlichten Laborexperiments in Kapitel 8.2 wurde unterstützt durch Valeria Lucia Hensel.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Dissertationschrift nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe von kommerziellen Promotionsberatern/-innen in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist in ihrer Gesamtheit auch noch nicht veröffentlicht worden. Da es sich um eine kumulative Dissertation handelt, sind zwei Aufsätze bereits veröffentlicht worden. In diesem Zusammenhang versichere ich, dass ich die in §10 Absatz 2 der Promotionsordnung genannten Bedingungen eingehalten habe.

Ich bestätige, dass ich die Promotionsordnung der Fakultät Umweltwissenschaften der Technischen Universität Dresden gemäß dem Stand 22.08.2014 als Ganzes anerkenne.

Dipl.-Ing. Martin Binder

Dresden, den 09.03.2020

## Auflistung der Veröffentlichungen

Die vorliegende Dissertationsschrift mit kumulativem Charakter basiert auf den nachfolgend aufgelisteten Fachartikeln als Erstautor. Die Nummerierung erfolgt hierbei ohne inhaltliche Wertung und in chronologischer Reihenfolge. In Teilen erfolgt eine Unterstützung bzw. Ergänzung der Erkenntnisse aus diesen Hauptpublikationen durch verschiedene Co-Autoren-Publikationen (separat gelistet im Anhang → Seite B-6).

### Fachartikel 1 – Hydrogeology Journal : Binder et al. 2019a

“APPLICATION OF SNOWMELT AS AN ACTIVE AND INEXPENSIVE DUAL  
ISOTOPE GROUNDWATER TRACER”

Autoren:	<b>Martin Binder</b> , Felix Tritschler, Diana Burghardt, Stephan Klotzsch, Peter Dietrich, Rudolf Liedl, Falk Händel		
Journal:	Hydrogeology Journal	Artikeltyp:	technische Notiz / Mitteilung
Annahme:	Januar 2019	Veröffentlichung:	Februar 2019
Band (Heft):	27(1)	Seiten:	423 bis 433
Lizenztyp:	Open-Access	DOI:	10.1007/s10040-018-01917-6
Ergänzungsmaterial:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zwei „Electronic Supplementary Materials“ (ESM) → siehe Artikel</li> <li>- digitale Version der in Abbildungen gezeigten Daten → Repositorium FigShare, erreichbar über DOI: 10.6084/m9.figshare.6194150</li> </ul>		
Anteil eigener Beiträge	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Idee und Konzeption – 80%</li> <li>- Literaturrecherche – 90%</li> <li>- Planung des Feldversuches – 80%</li> <li>- Datenerhebung (Durchführung Feldversuch / Probenanalysen) – 60%</li> <li>- Auswertung und Bewertung der Messdaten – 60%</li> <li>- numerische Nachbildung des Versuches (inkl. Kopplung an PEST) – 90%</li> <li>- Verfassen der Erstversion des Manuskriptes – 70%</li> <li>- Revision und Finalisierung des Manuskriptes – 90%</li> </ul>		

### Fachartikel 2 – Journal of Hydrology : Binder et al. 2019b

“SUITABILITY OF PRECIPITATION WATERS AS SEMI-ARTIFICIAL GROUNDWATER TRACERS”

Autoren:	<b>Martin Binder</b> , Diana Burghardt, Christian Engelmann, Felix Tritschler, Elisabeth Simon, Henning Prommer, Peter Dietrich, Rudolf Liedl, Falk Händel		
Journal:	Journal of Hydrology	Artikeltyp:	wissenschaftliche Studie
Annahme:	Juli 2019	Veröffentlichung:	Oktober 2019
Band:	577	Artikelnr.:	123982
Lizenztyp:	Subskription nötig	DOI:	10.1016/j.jhydrol.2019.123982
Ergänzungsmaterial:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- vier ESMs → siehe Artikel</li> <li>- digitale Version der in Abbildungen gezeigten Daten → Repositorium FigShare, erreichbar über DOI: 10.6084/m9.figshare.7928147</li> </ul>		

Anteil eigener Beiträge	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Idee und Konzeption – 70%</li> <li>- Literaturrecherche – 80%</li> <li>- Planung der Laborversuche – 60%</li> <li>- Datenerhebung (Durchführung Versuche / Probenanalysen) – 70%</li> <li>- Bewertung der Messdaten – 70%</li> <li>- Auswertung der Laborversuche – 70%</li> <li>- Planung der numerischen Studien (konservativ + reaktiv) – 70%</li> <li>- Durchführung der numerischen Studien – 90%</li> <li>- Bewertung der numerischen Studien – 100%</li> <li>- Verfassen der Erstversion des Manuskriptes – 70%</li> <li>- Revision und Finalisierung des Manuskriptes – 90%</li> </ul>
-------------------------	---

*Fachartikel 3 – Water Resources Research : Binder et al. (in Revision)*

“EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR THE TEMPERATURE-DEPENDENCE OF  
DUAL-DOMAIN MASS TRANSPORT BEHAVIOUR IN POROUS MEDIA” (Arbeitstitel)

Autoren:	<b>Martin Binder</b> , Annemarie Hahnewald, Falk Händel, Diana Burghardt, Christian Engelmann, Henning Prommer, Patricia Stock, Felix Tritschler, Rudolf Liedl, Marc Walther		
Journal:	Water Resources Research	Artikeltyp:	wissenschaftliche Studie
Annahme:	-	Veröffentlichung:	-
Band:	-	Artikelnr.:	-
Lizenztyp:	Entwurf, voraussichtlich Open-Access	DOI:	-
Ergänzungsmaterial:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ein ESM → an Artikel angehängt</li> <li>- digitale Version der in Abbildungen gezeigten Daten → Repositorium FigShare, erreichbar über DOI: 10.6084/m9.figshare.11316791</li> </ul>		
Anteil eigener Beiträge	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Idee und Konzeption – 80%</li> <li>- Literaturrecherche – 90%</li> <li>- Planung der Versuche – 70%</li> <li>- Datenerhebung (Durchführung Versuche / Probenanalysen) – 60%</li> <li>- Bewertung der Messdaten – 70%</li> <li>- Auswertung der Laborversuche inklusive umfangreiche Inversmodellierung – 90%</li> <li>- Verfassen der Erstversion des Manuskriptes – 80%</li> <li>- Revision und Finalisierung des Manuskriptes – nach Veröffentlichung dieser Arbeit *</li> </ul> <p><i>* Teil dieser Dissertation ist die unveränderte Fassung der Ersteinreichung bei „Water Resources Research“ (WRR) vom Dezember 2019. Die seitens WRR angeforderte Revision des Manuskriptes wird primär die zusätzliche Realisierung ergänzender numerischer Modellläufe beinhalten. Zweck dieser Modelle ist die Berücksichtigung von Bromidkonzentrations- und Isotopensignaturdaten im Rahmen der Inversmodellierung.</i></p>		

**Kurzzusammenfassung**

Die Erkundung und Charakterisierung der unterirdischen Einzugsgebiete gehören zu den zentralen Aufgabengebieten der hydrogeologischen Praxis. Die Erfassung und Ausnutzung von Schwankungen in den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Grundwässer bildet dabei einen Grundpfeiler zahlreicher Studien. Ausgelöst werden diese Variationen u.a. durch den Zustrom von Niederschlagswässern in die Grundwassersysteme. Dies kann sowohl infolge des natürlichen Versickerungsprozesses geschehen oder aber technischen Ursprungs sein (z.B. künstliche Grundwasseranreicherung). Niederschlagswässer unterscheiden sich - als Endprodukt des natürlichen meteorologischen Destillationsprozesses - bezüglich ihrer Salinität (Mineralgehalt) und ihrer Isotopie zumeist deutlich von natürlichen Grund- und Oberflächenwässern. Die meisten Monitoring- und Erkundungskonzepte, welche derartige Unterschiede ausnutzen, beinhalten daher oft eine Kombination mehrerer Analyseverfahren, wie z.B. die Identifizierung des isotopischen Fingerabdruckes mittels Stabilisotopenanalytik sowie die Bestimmung der Salinität über z.B. Konduktometrie oder Ionenanalysen. Niederschlagswässer, Grundwässer sowie das poröse Medium selbst sind jedoch Materialien natürlichen Ursprungs und daher physikochemisch betrachtet eher komplexe Systemkomponenten. Ein perfekt konservatives Migrationsverhalten ohne Beeinflussungen ist daher nicht zu erwarten; ebenso wenig ist davon auszugehen, dass die messtechnische Erfassung stets einwandfrei verläuft.

Vor diesem Hintergrund setzt sich diese Dissertationsschrift kritisch mit dem Einfluss von Messunsicherheiten und Signalmodifikationen auf die Qualität der Nachverfolgung dieser Wässer auseinander. Hierfür wird das Niederschlagswasser als de-facto künstlicher Grundwassertracer behandelt und bezüglich der Anforderungen an diese Tracer-Gruppe bewertet. In mehreren Experimenten und Modellsimulationen auf Labor- und Feldskala wird zudem gezeigt, welche speziellen Anforderungen bei der Nutzung von Regenwässern und Schneeschmelzen als Tracer bestehen. Die Untersuchungsergebnisse verdeutlichen zum einen, dass die technischen Limitationen der Stabilisotopenanalytik bei der Auswertung von Versuchen mit natürlichen Niederschlagswässern zwingend zu berücksichtigen sind, da sich die begrenzten isotopischen Unterschiede i.d.R. nur um wenige Vielfache vom Hintergrundrauschen der Messung unterscheiden. Dies hat erhebliche Auswirkungen auf die Eineindeutigkeit der invers ermittelten Parameter. Des Weiteren ist zu beachten, dass die stabilen Isotope, obwohl durch ein nahezu inertes Verhalten geprägt, dennoch physikalisch bedingten Transferprozessen unterliegen, welche wiederum von Experimentalbedingungen wie z.B. der Temperatur beeinflusst werden. Außerdem wird offenbart, dass die Migration der sehr gering mineralisierten und chemisch folglich untersättigten Wässer im porösen Medium von chemischen Umwandlungsprozessen (u.a. Mineralreaktionen, Ionenaustausch) z.T. erheblicher Intensität begleitet wird. Diese Reaktionen führen u.a. zur Modifikation des Proxy-Parameters ‚elektrische Leitfähigkeit‘.

**Abstract (English)**

The exploration and characterization of subsurface catchments is one of the central tasks in hydrogeology. Here, exploiting detected fluctuations in the chemical-physical properties of the groundwater is a cornerstone of numerous studies. These variations are triggered, among others, by precipitation waters flowing into the groundwater systems. This can happen either due to the natural infiltration process or as a result of technical applications (e.g., as part of artificial groundwater recharge). Being the end product of the natural meteorologically induced distillation process, typical precipitation waters differ from natural groundwater and surface waters in terms of their mineral content (salinity) and their isotopic signatures. Therefore, most monitoring and exploration concepts, which exploit such differences, employ a combination of several analytical methods, such as the identification of the isotopic fingerprint by stable isotope analysis and salinity determination by, e.g., conductometry or ion analysis. However, precipitation waters, groundwaters as well as the porous medium itself are materials of natural origin and, therefore, are physicochemically rather complex system components. Hence, an unmodified and perfectly conservative migration behaviour is not to be expected; it is equally unlikely that the analytical detection procedure always runs smoothly.

In this context, this doctoral dissertation gives a critical assessment on the influence of analytical uncertainties and signal modifications on the overall quality of the water tracing. For this purpose, precipitation water is treated as de-facto artificial groundwater tracer and evaluated according to the requirements defined for this tracer group. Furthermore, experiments and model simulations were carried out on the laboratory and on the field scale to assess which special requirements must be complied when rain waters or snowmelt waters are used as tracers. The investigations show on the one hand, that technical limitations of stable isotope analysis must be considered in the evaluation of tests with natural precipitation waters, as the limited isotopic differences typically differ only a fewfold from the background noise of the measurement device. This has a significant impact on the quality of the inversely determined parameters. Furthermore, it is highlighted that the stable isotopes, although showing an almost inert migration behaviour, are still subject to physically induced transfer processes. These transfer processes, in turn, depend on various experimental conditions such as temperature. Finally, it was found that the migration of the low mineralized waters in the porous medium is accompanied by a suite of chemical reactions (e.g. mineral reactions, ion exchange), which in turn lead to a modification of the proxy parameter 'electrical conductivity'.

### Kernthesen der Dissertation (Thesen I bis XIII)

- I:** Kommen natürliche Wässer mit Sedimenten in Kontakt, so bleiben ihre isotopische Zusammensetzungen ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) für Tracertest-relevante Zeiträume (~ Tagesskala) stabil.
- II:** Der Transport der Wassermoleküle im grundwassergesättigten porösen Medium, unabhängig voneinander nachzuverfolgen über die isotopischen schweren Vertreter der Molekül-bildenden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff, erfolgt rein konservativ.
- III:** Natürliche Niederschlagswässer können als semi-künstliche Isotopen-Tracer für Laborskala-Anwendungen genutzt werden, insofern die initiale Auslenkung ausreicht.
- IV:** Die Nutzung von Niederschlag als semi-künstliche Isotopen-Tracer auf Feldskala ist prinzipiell ebenfalls möglich, aber mit erheblichem Aufwand (Logistik etc.) verbunden.
- V:** Bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen korreliert die allgemeine Belastbarkeit von Isotopentracer-Applikationen auf Feldskala mit der initialen isotopischen Auslenkung.
- VI:** Die Unsicherheiten der auf Basis von Isotopendaten ermittelten Transportparameter korrelieren indirekt mit dem Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) während der Detektion.
- VII:** Bei Systemen mit zwei Mischungskomponenten (z.B. Tracer und Hintergrund) sollte ein SNR von mindestens 10 während des Durchbruches angestrebt werden.
- VIII:** Die Intensität natürlicher Schwankungen der Isotopensignaturen im Grundwasser ist von Jahreszeit und den Untergrundeigenschaften eines Standortes abhängig.
- IX:** Die Unterscheidung eines Niederschlagswassers vom Hintergrund ist auch unter ausgeprägt dynamischen Strömungs- und Transportbedingungen möglich.
- X:** Der Summenparameter ‚elektrische Leitfähigkeit‘ (EC) wird infolge reaktiver Prozesse während der Migration der Niederschlagswässer verändert.
- XI:** Die Modifikation des EC-Wertes während der Migration der Niederschlagswässer setzt sich aus mehreren Einzelprozessen (u.a. Mineralreaktion, Ionenaustausch) zusammen.
- XII:** Die Intensität der EC-Wert-Modifikation korreliert direkt mit den Unterschieden in den physikochemischen Eigenschaften von Niederschlagswasser und Grundwassersystem.
- XIII:** Sowohl der Stabilisotopen-Transport als auch der Ionen-Transport unterliegen physikalisch bedingten Massentransferprozessen (z.B. in Medien mit Doppelporosität), welche wiederum von experimentellen Randbedingungen abhängen.

### Ergänzende Thesen (Thesen XIV bis XVI)

- XIV:** Multikomponenten-Versuche mit zwei (oder mehr) gleichartig transportierten Komponenten erlauben es, Messergebnisse einer Plausibilitätsprüfung zu unterziehen.
- XV:** Einbohrlochversuche mit kurzen Versuchszeiten und -strecken eignen sich sehr gut für die Erstbewertung von Markierungsstoffen (Tracern).
- XVI:** Werden Niederschlagswässer als aktive Tracer eingesetzt, so sind Einbohrlochversuche mit kurzen Versuchszeiten und -strecken am besten geeignet.

*Anmerkung: Erläuterungen zu den Thesen I bis XVI können im Anhang (→ Seiten B-1 bis B-6) eingesehen werden.*

Ein kleiner Ratschlag von Prof. Dr. habil. Werner Käss  
an die jetzige und an künftige Generationen:

“Water is such an important substance, you must see it as a gift from heaven, a treasure that you must keep clean, that you must honour. As head of a laboratory, I have received hundreds, thousands of water samples. For me, every sample was an individual, not just a number. Several times, I had to annoy my colleagues. Some said they just want to know water hardness, nothing else. This is not sufficient for me as a scientist. So I always analysed my water samples on the basis of clear methodological considerations. The same is true, in a wider sense, for the hydrogeologist. He[*/she*] has to understand his[*/her*] work in a way that every problem is different and requires an individual solution. There is no simple recipe.”

(Transkript eines Interviews, entnommen aus  
Goldscheider & Geoppert, 2009; minimal verändert)

## Danksagung und Förderinformationen

Die Anfertigung dieser Dissertationsschrift erfolgte am Institut für Grundwasserwirtschaft (IGW), zugehörig zur Fakultät Umweltwissenschaften an der Technischen Universität Dresden (TU Dresden). Ich danke in diesem Kontext der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung des Grundlagenforschungsprojektes „Regen als Grundwassertracer“, welches ich in der Zeit von Januar 2016 bis Dezember 2018 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am IGW bearbeiten durfte (→ Förderkennzeichen BU 3083/3-1, LI 727/24-1 und DI 833/17-1). Nicht wenige der Ergebnisse dieses Projektes sind in diese Arbeit eingeflossen. Dies geschah in sehr enger Zusammenarbeit mit dem Department ‚Monitoring- und Erkundungstechnologien‘ (MET) des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung (UFZ) in Leipzig, der Abteilung ‚Land and Water‘ der Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) in Perth (Westaustralien im Commonwealth of Australia) sowie der ‚School of Earth Sciences‘ der University of Western Australia (UWA), ebenfalls verortet in Perth.

Ich möchte mich zuallererst bei meinen Betreuern Prof. Dr. Rudolf Liedl und Prof. Dr. Peter Dietrich für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit unter ihrer wissenschaftlichen Leitung anzufertigen. Speziell Prof. Dr. Liedl möchte ich sowohl für die vielen Gespräche zur Zielsetzung meiner Forschungsarbeiten sowie zur Strukturierung der schriftlichen Arbeit danken – ohne diese Unterstützung würde diese Arbeit in dieser Form nicht so vorliegen. Prof. Dr. Peter Dietrich sei gedankt für viele gute Kommentare zur Projektbearbeitung und zu den Manuskripten, und vielleicht auch für den ein oder anderen manchmal notwendigen „Schubs, damit es endlich weitergeht“.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Dr.-Ing. Diana Burghardt für die wissenschaftliche Unterstützung nicht nur während der Erstellung dieser Dissertation, sondern bereits seit der Erstellung meiner Diplomarbeit unter ihrer Betreuung. Insbesondere für Tipps bei der Durchführung von Laborversuchen möchte ich ihr danken. Bei Dr.-Ing. Falk Händel möchte ich mich ausdrücklich für die sehr ausführlichen Diskussionen im Zusammenhang mit der Erstellung von numerischen Modellen und die aktive Unterstützung bei der Planung, Durchführung und Auswertung von Feldversuchen bedanken, des Weiteren für die zahlreichen Hinweise zum Aufbau von wissenschaftlichen Publikationen sowie seine Funktion als de-facto-Versuchskaninchen (Erstleser meiner Publikationsentwürfe). Ein großes ‚Thank you!‘ ist adressiert an Prof. Dr. Henning Prommer für die Ermöglichung zweier Kurzforschungsaufenthalte an UWA und CSIRO sowie für die wertvollen Tipps im Umgang mit Modellsystemen zur reaktiven Transportsimulation. Die beiden Forschungsaufenthalte wurden anteilig von der Graduiertenakademie der TU Dresden und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) finanziert, welchen ich daher ebenfalls danken möchte (Programme ‚great!lipid4all‘ und ‚Kurzforschungsaufenthalt‘).



Nicht vergessen möchte meinem Mitstreiter und ehemaligen Mit-Doktoranden im DFG-Projekt, Dr.-Ing. Felix Tritschler. Vielen Dank für die sehr gute Zusammenarbeit.

Ebenfalls möchte ich mich bei zahlreichen wissenschaftlichen Kolleginnen und Kollegen für direkte und auch indirekte Hinweise zu verschiedensten Fragestellungen im Laufe der Jahre bedanken, u.a. bei JProf. Dr. Marc Walther, Prof. Dr. Olaf Kolditz, Prof. Dr. Thomas Vienken, Prof. Dr. Charles Werth, Prof. Dr. Holger Weiß, Prof. Dr. Jirka Šimůnek, Dr. Catalin Stefan, Dr. Thomas Reimann, Dr. Adam Siade, Dr. Jing Sun, Dr. Bhasker Rathi, Dr. Felix Barquero, Dr. Joanne Vanderzalm, Patricia Stock, Christian Engelmann, Thomas Krause, Stephan Klotzsch, Fritz-Florian Kalwa, Thomas Fichtner, Luisa Schmidt, Aparna Chandrasekar, Frieder Hamann, Sharif Ibne Ibrahim, Lars Bilke, James Jamieson, Josef Heinzel, Maike Rath, Peter Kohl, René Hädicke, Alireza Arab und Robert Pinzinger.

Auch möchte ich mich bei den nicht-wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts für Grundwasserwirtschaft bedanken, namentlich bei Doreen Degenhardt für zahlreiche Stabilisotopen- sowie Ionenanalysen, bei Ronald Oese für technische und logistische Unterstützung beim Aufbau von Versuchsanlagen, sowie bei Nancy Reimann für die ausdauernde Unterstützung bei der Bewältigung administrativer Hürden. Oliver Faber (TU Dresden, Institut für Wasserchemie) sei gedankt für die Unterstützung bei der Realisierung einer Versuchssystem-Alternative während der Ausfallzeiten der Kühlkammer.

Vielen Dank auch an die INOWAS-Nachwuchsforschergruppe (unter Leitung von Dr.-Ing. Catalin Stefan) für die technisch-logistische Unterstützung der Feldversuche in Pirna, u.a. durch die Bereitstellung von Grundwasserstands-Daten, sowie an Ralf Trabitzsch, Werner Kletzander und Manuel Kreck (alle UFZ) für die aktive Unterstützung des Feldversuches nahe der ehemaligen SAFIRA2-Anlage in Elsteraue/Zeitz.

Annemarie Hahnewald und Valeria Hensel möchte ich für die aktive Unterstützung meiner Forschung danken. Ihr habt in euren Bachelorarbeiten sehr gute und wertvolle Arbeit geleistet, welche sich in dieser Schrift wiederfindet.

„Last, but not least“ möchte ich mich bei meiner ganzen Familie für die langjährige Unterstützung bedanken, ohne welche die Erstellung dieser Arbeit sicher niemals möglich gewesen wäre.

## Inhaltsverzeichnis

Erklärung (mit Auflistung der Veröffentlichungen).....	I
Kurzzusammenfassung / Abstract (English) .....	IV
Thesen der Dissertation .....	VI
Danksagung und Förderinformationen .....	VIII
Inhaltsverzeichnis .....	X
Abbildungsverzeichnis .....	XII
Tabellenverzeichnis.....	XVI
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	XVIII

## 1 Einleitung / Hintergrund

1.1 Motivation dieser Arbeit.....	1-1
1.2 Forschungsfragen im Kontext des Projektes „Regen als Grundwassertracer“ .....	1-3
1.3 Struktur dieser Arbeit .....	1-5
1.4 Hinweis zum kumulativen Charakter dieser Arbeit .....	1-6

## 2 Theorie I - Markierungsversuche und Parameterermittlung im wassergesättigten, porösen Medium

2.1 Beschreibung von Lockersedimenten als poröse Medien.....	2-1
2.2 Hydrogeologische Markierungsversuche.....	2-5
2.3 Parameterermittlung anhand von Observationsdaten aus Markierungsversuchen .....	2-9

## 3 Theorie II - Die stabilen Isotope des Wassermoleküls und ihre Nutzung

3.1 Definitionen, Konventionen und Unsicherheiten .....	3-1
3.2 Wassermoleküle in der Hydrosphäre .....	3-5
3.3 Anwendungen in der Hydrogeologie.....	3-10

## 4 Methodik

4.1 Vorwort zur Methodik / Übersicht zu den Untersuchungen .....	4-1
4.2 Bestimmung der Stabilisotopensignaturen mittels IRMS.....	4-3
4.3 Konduktometrie zur Bestimmung des EC-Wertes .....	4-5
4.4 Verfahren zur Bestimmung weiterer Messgrößen und Parameter .....	4-6
4.5 Versuchsaufbauten auf Laborskala .....	4-7
4.6 Feldstandorte.....	4-10
4.7 Modellsysteme / Modellcodes.....	4-15
4.8 Weitere Hinweise zu den Untersuchungen .....	4-18

## 5 Variabilität der Quantität und $\delta^2\text{H}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopie von Niederschlagswässern

5.1 Zweck dieses Kapitels .....	5-1
5.2 Herkunft der analysierten Daten .....	5-2
5.3 Niederschlagsmengen und Schneehöhen (DAT1) .....	5-2
5.4 Verteilung der Isotopensignaturen (DAT2) .....	5-7
5.5 Dämpfung des Jahresganges / Berücksichtigung der Überdeckung.....	5-12
5.6 Bewertung / Zwischenfazit.....	5-13

## **6 Bewertung des Transportverhaltens und der Stabilität von Niederschlagswässern im porösen Medium**

6.1 Zweck dieses Kapitels.....	6-1
6.2 Durchströmungsversuche mit künstlicher Isotopenmarkierung (LAB1) .....	6-1
6.3 Durchströmungsversuche mit natürlichen Niederschlagswässern (LAB2, LAB3).....	6-5
6.4 Bedeutung des isotopischen Signal-Rausch-Verhältnisses (MOD1).....	6-12
6.5 Batchversuche zur weiteren Stabilitätsbewertung (LAB4, LAB5) .....	6-13
6.6 Modellgestützte Analyse der beobachteten EC-Wert-Modifikation (MOD2) .....	6-15
6.7 Bewertung / Zwischenfazit .....	6-19

## **7 Bewertung des Transportverhaltens auf kleiner Feldskala**

7.1 Zweck dieses Kapitels (inklusive Verfahrensauswahl) .....	7-1
7.2 Feldskala-Vorversuche mit Deuteriumoxid-Markierung (FELD1, FELD2) .....	7-2
7.3 Realisierung eines Feldskala-Versuchs mit Schneeschmelzwasser (FELD3) .....	7-6
7.4 Modellgestützte Abschätzung von Wassermengen (MOD3).....	7-9
7.5 Bewertung / Zwischenfazit .....	7-11

## **8 Verhalten der $\delta^2\text{H}$ -, $\delta^{18}\text{O}$ - und EC-Signalkomponenten in komplexen Systemen**

8.1 Zweck dieses Kapitels.....	8-1
8.2 Dynamische Mischungsberechnung im 3-Komponenten-System (LAB6).....	8-1
8.3 Thermisch-bedingte Veränderungen der Transportbedingungen (LAB7).....	8-5
8.4 Bewertung / Zwischenfazit .....	8-10

## **9 Abschließende Bewertung und Ausblick**

9.1 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen.....	9-1
9.2 Schlussfolgerungen für den aktiven Einsatz von Niederschlagswässern als Tracer .....	9-3
9.3 Ausblick / Empfehlungen für die künftige Forschung.....	9-4

## **Referenzliste / Literaturverzeichnis**

### **Anhang A / Fachartikel**

Hydrogeology Journal : Binder et al. (2019a) - Hauptmanuskript.....	A-4
Hydrogeology Journal : Binder et al. (2019a) - Ergänzungsmaterialien.....	A-15
Journal of Hydrology : Binder et al. (2019b) - Hauptmanuskript.....	A-20
Journal of Hydrology : Binder et al. (2019b) - Ergänzungsmaterialien .....	A-32
Water Resources Research : Binder et al. (in Revision) - Hauptmanuskript.....	A-54
Water Resources Research : Binder et al. (in Revision) - Ergänzungsmaterialien.....	A-73

### **Anhang B / Sonstige Ergänzungen**

Erläuterung der Kernthesen sowie der ergänzenden Thesen.....	B-1
Peer-Review-Veröffentlichungen als Co-Autor mit Nennung in dieser Arbeit .....	B-6
Zu Kapitel 2 – Theorie .....	B-7
Zu Kapitel 5 – Datenrecherche.....	B-8
Zu Kapitel 6 – Laborskala-Untersuchungen .....	B-21
Zu Kapitel 7 – Feldskala-Untersuchungen .....	B-24
Zu Kapitel 8 – Verhalten in komplexen Systemen.....	B-25

## Abbildungsverzeichnis

### Kapitel 1 - Einleitung

1-1. Markierungsversuch zur Bestimmung des Transportverhaltens auf dem Lehr- und Forschungsfeld „Grundwasserwirtschaft“ der TU Dresden .....	1-2
1-2. Gesamtkonzept der kombinierten Nachverfolgung von aktiv eingegebenen Niederschlagswässern mittels Stabilisotopenanalytik und Konduktometrie im DFG-Projekt „Regen als Grundwassertracer“ .....	1-4
1-3. Beispiel für die Markierung der Verweise auf die einzelnen Fachartikel bzw. auf spezifische Abschnitte innerhalb des Fachartikels .....	1-6

### Kapitel 2 - Theorie I

2-1. Lockersediment .....	2-1
2-2. Schematische Übersicht zu Prozessen im doppelporösen Medium .....	2-5
2-3. Beispiele für Durchbruchkurven und Konzentrationsprofile. ....	2-9
2-4. Prozess der Modellkalibrierung .....	2-11
2-5. Prozess der Validierung / Gegenprüfung des Modells .....	2-12

### Kapitel 3 - Theorie II

3-1. Wassermolekül .....	3-1
3-2. Schematische Darstellung der natürlichen Wasserstoff- und Sauerstoffisotope. ....	3-2
3-3. Bildliche Darstellung der Messpräzision, -richtigkeit und -genauigkeit. ....	3-5
3-4. Qualitative Darstellung des isotopischen Ausregens .....	3-7
3-5. Darstellung der ‚Global Meteoric Water Line‘ .....	3-8
3-6. Abschwächung der saisonalen Schwankung der Isotopensignatur infolge des Infiltrationsprozesses durch die vadose Zone .....	3-9
3-7. Verschiedene Kombinationen aus Komponentenanzahl und Isotopensystem-Anzahl und deren Bedeutung für die Isotopenmischungsrechnung. ....	3-10
3-8. Deuteriumoxid (künstlich, 99,9 atom-%) .....	3-11

### Kapitel 4 - Methodik

4-1. Blick auf die IMRS-Analysestrecke „Pikardie“ des Stabilisotopenlabors am IGW. ....	4-3
4-2. IRMS MAT 253 .....	4-3
4-3. IRMS-Messprinzip .....	4-4
4-4. Peripherie des MAT 253 .....	4-4
4-5. Probenflaschen .....	4-4
4-6. Allseitig wärmegeämmte Versuchsbox zur Durchführung von Dauerexperimenten .....	4-8
4-7. Überkopfschüttler .....	4-8
4-8. Alternativsystem zur Durchführung von Durchströmungsversuchen .....	4-9
4-9. Computergesteuerte Probenahmeeinrichtung .....	4-9
4-10. Versuchsssetup zur Realisierung variabler Zustrom-Isotopensignaturen über Magnetventil-Netzwerk zur Simulation natürlicher Fluktuationen .....	4-9
4-11. Präzisionsthermostatschrank inklusive Versuchssäule aus Edelstahl zur Untersuchung des Einflusses von Temperaturvariationen .....	4-9
4-12. Deutschlandkarte mit Feldstandorten dieser Studie .....	4-10
4-13. Luftbild der Umgebung des Testfeldstandortes in Pirna-Copitz, Sachsen, sowie schematische Karte des Testfeld-Bereiches. ....	4-11

**Kapitel 4 - Methodik (Fortsetzung)**

<b>4-14.</b> Ausbau der 5"-Grundwasserbeobachtungsmessstellen am Beispiel der Messstelle „FI 7“ im Bereich des Brunnenfelds.....	4-13
<b>4-15.</b> Luftbild der Umgebung des Testfeldstandortes in Elsteraue / Zeitz, Sachsen-Anhalt, sowie schematische Karte des Testfeld-Bereiches.....	4-14

**Kapitel 5 - Datenrecherche**

<b>5-1.</b> Räumliche Verteilung der monatlichen Niederschlagsmengen (inklusive erfasster Schneeschmelze) auf dem Gebiet der BRD in Bezug auf die vier Jahreszeiten.....	5-3
<b>5-2.</b> Räumliche Verteilung der monatlich erfassten Gesamtschneehöhen auf dem Gebiet der BRD in Bezug auf die vier Jahreszeiten.....	5-4
<b>5-3.</b> Räumliche Verteilung der monatlich erfassten Neuschneehöhen auf dem Gebiet der BRD in Bezug auf die vier Jahreszeiten.....	5-5
<b>5-4.</b> Mittlere monatliche Grundwasserneubildung in der BRD.....	5-6
<b>5-5.</b> Orientierungswerte für die Anteile der jeweiligen Haushaltsgrößen in Relation zum Gesamtniederschlag.....	5-7
<b>5-6.</b> Histogramm-Darstellung der $\delta^2\text{H}$ - bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten für Niederschlagswasser (BRD). ....	5-7
<b>5-7.</b> $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Plot-Darstellung für Niederschlagswasser inklusive LMWL (BRD) und GMWL.....	5-8
<b>5-8.</b> Räumliche Verteilung der monatlich erfassten Isotopensignaturen auf dem Gebiet der BRD in Bezug auf die vier Jahreszeiten.....	5-9
<b>5-9.</b> Dichte-Darstellung des Zusammenhangs von $\delta^2\text{H}$ - bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten und monatlichen Niederschlagsmengen.....	5-10
<b>5-10.</b> Dichte-Darstellung des Zusammenhangs von $\delta^2\text{H}$ - bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten und Monatsmitteln der Lufttemperatur.....	5-11
<b>5-11.</b> Dichte-Darstellung des Zusammenhangs zwischen $\delta^2\text{H}$ - bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten und der Stationshöhe.....	5-11
<b>5-12.</b> Erstabschätzung für das Schutzpotential der Deckschichten für den jeweils obersten Grundwasserleiter im Rahmen der WRRL 2000/60/EG. ....	5-12

**Kapitel 6 - Laborskala-Untersuchungen**

<b>6-1.</b> Schematische Darstellung des experimentellen Setups der Säulenexperimente mit künstlichen Tracern .....	6-3
<b>6-2.</b> Foto des Durchströmungsversuches mit NaCl inklusive Erfassung des EC-Wertes über die am Abfluss angekoppelten Messzellen .....	6-3
<b>6-3.</b> Aufgezeichnete Durchbruchskurven für den isotopisch-synthetischen Regen ( $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ) sowie die Referenztracer (NaCl, Bromid, Uranin) inkl. Best-Fit-Modellanpassungen.....	6-4
<b>6-4.</b> Schematische Darstellung des Setups der Kleinsäulenexperimente mit natürlichen Niederschlagswässern.....	6-6
<b>6-5.</b> Versuchsfoto der 24-stündigen Applikation der Schneeschmelze in die mit weitgestuftem Sand gefüllten Säule. ....	6-7
<b>6-6.</b> Versuchsfoto der kontinuierlichen Applikation der Schneeschmelze in die mit sandigem Kies gefüllten Säule.....	6-7
<b>6-7.</b> Durchbruchskurven für $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ in den Durchströmungsexperimenten mit isotopisch sehr leichtem Schneeschmelzwasser.....	6-7
<b>6-8.</b> Prüfung auf Gleichlauf der Isotopensignale mittels Darstellung im $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm. ....	6-8

**Kapitel 6 - Laborskala-Untersuchungen (Fortsetzung)**

<b>6-9.</b> Normierte Durchbruchskurven für $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ des Neuschnees und für den EC-Wert im Vergleich zu einem herkömmlichen Natriumchlorid-Tracer inkl. Modellanpassungen. ....	6-8
<b>6-10.</b> Durchbruchskurven für $\delta^2\text{H}$ , für $\delta^{18}\text{O}$ und für den EC-Wert für drei Niederschlagswässer (Gebirgsregen, Altschnee und Sommerregen). ....	6-9
<b>6-11.</b> Zusammengehörige $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Datenpaare aus den Versuchen mit Gebirgsregen, Altschnee und Sommerregen .....	6-10
<b>6-12.</b> Normierte Durchbruchskurven für $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ aus den Versuchen mit Gebirgsregen, Altschnee und Sommerregen mit Angabe der Fehlerbandbreite der Mischungsrechnung. ..	6-11
<b>6-13.</b> Angewandte Prozedur bei der Bewertung des Einflusses des SNR-Verhältnisses auf die Ergebnisse der Parameterermittlung .....	6-12
<b>6-14.</b> Einfluss der analytischen Präzision auf die Parameterermittlung .....	6-12
<b>6-15.</b> Schematische Darstellung des experimentellen Setups der Batchreaktorstudien mit natürlichen Niederschlagswässern sowie klassischen Tracersubstanzen.....	6-13
<b>6-16.</b> Stabilitätsverhalten von $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{18}\text{O}$ und elektrischer Leitfähigkeit. ....	6-14
<b>6-17.</b> Erhöhte, anhaltende Trübung infolge des Kontakts der Sedimente mit Wässern sehr niedriger Salinität.....	6-15
<b>6-18.</b> Ermittlung des Informationsverlustes anhand der Auswertung der mit PhreeqC simulierten EC-Wert-Durchbruchskurve.....	6-17
<b>6-19.</b> PhreeqC-Simulation: Abhängigkeit der EC-Wert-Modifikationen vom DDMT-Koeffizienten für den enggestuften Sand bei ausgewählten Reaktionsparameter-Kombinationen.....	6-18
<b>6-20.</b> PhreeqC-Simulation: Abhängigkeit der EC-Wert-Modifikationen vom DDMT-Koeffizienten für den weitgestuften Sand bei ausgewählten Reaktionsparameter-Kombinationen.....	6-19
<b>6-21.</b> PhreeqC-Simulation: Abhängigkeit der EC-Wert-Modifikationen vom DDMT-Koeffizienten für den schluffigen Sand bei ausgewählten Reaktionsparameter-Kombinationen.....	6-19

**Kapitel 7 - Feldskala-Untersuchungen**

<b>7-1.</b> Vorversuch mit intensiv ausgeprägter Isotopenmarkierung (künstlich erzeugt) und Fluoreszenzfärbung in Elsteraue / Zeitze – Setup / Versuchsfoto.....	7-3
<b>7-2.</b> In Glas-Vials abgefüllte Wasserproben für die Stabilisotopenanalytik .....	7-4
<b>7-3.</b> Vorversuch mit schwacher Isotopenmarkierung (künstlich erzeugt) und Fluoreszenzfärbung in Pirna – Setup / Versuchsfoto.....	7-4
<b>7-4.</b> Vorversuch mit intensiv ausgeprägter Isotopenmarkierung (künstlich erzeugt) und Fluoreszenzfärbung in Elsteraue / Zeitze – Erfasste Durchbruchskurven für Uranin und $\delta^2\text{H}$ ...	7-5
<b>7-5.</b> Vorversuch mit schwacher Isotopenmarkierung (künstlich erzeugt) und Fluoreszenzfärbung in Pirna – Erfasste Durchbruchskurven für Uranin und $\delta^2\text{H}$ .....	7-5
<b>7-6.</b> Hauptversuch mit gesammeltem Niederschlagswasser (Neuschnee-Schmelzwasser, isotopisch sehr leicht) in Pirna – Setup / Versuchsfoto .....	7-7
<b>7-7.</b> Hauptversuch mit gesammeltem Niederschlagswasser (Neuschnee-Schmelzwasser, isotopisch sehr leicht) in Pirna – $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den erfassten Proben. ....	7-8
<b>7-8.</b> Hauptversuch mit gesammeltem Niederschlagswasser (Neuschnee-Schmelzwasser, isotopisch sehr leicht) in Pirna – Normierte Durchbruchskurven für $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{18}\text{O}$ , EC und pH-Wert-korrigierte Uranin-Konzentration sowie rechnerische Bandbreite für Wiederfindungsraten. ..	7-8
<b>7-9.</b> Schematische Darstellung der drei Wasserinjektions-Szenarien in Pirna: Zweibrunnen-Versuch, Injektionstest mit Driftphase sowie Push-Drift-Pull-Versuch. ....	7-10

**Kapitel 7 - Feldskala-Untersuchungen (Fortsetzung)**

<b>7-10.</b> Simulierte Maximalwerte für den isotopischen SNR am Beobachtungspunkt während des Durchbruches einer zuvor injizierten Menge an Niederschlagswasser. ....	7-10
--	------

**Kapitel 8 - Verhalten in komplexen Systemen**

<b>8-1.</b> Periodische Variation des Hintergrundsignals, mit zeitlich begrenzter Applikation einer dritten Komponente. ....	8-2
<b>8-2.</b> Versuchsssetup (Foto und Schema) für das dynamische Vermischungsexperimentes zur Bewertung der Trennschärfe. ....	8-2
<b>8-3.</b> Dynamisches Vermischungsexperiment: $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Darstellung der Mischungskomponenten A, B und C sowie der während des Versuches genommenen Wasserproben inklusive der jeweiligen Unsicherheiten der Analytik. ....	8-3
<b>8-4.</b> Dynamisches Vermischungsexperiment: Gegenüberstellung der Wasserfraktionen und der normierten Konzentrationen der Referenztracer KBr, Uranin und NaCl. ....	8-4
<b>8-5.</b> Versuchsssetup (Foto und Schema) für das 1-D-Experiment zur Bewertung des Einflusses der Experimentaltemperatur auf die Form von Durchbruchkurven am Beispiel von Tracerversuchen mit Kaliumbromid und Deuteriumoxid. ....	8-5
<b>8-6.</b> Während des Durchbruches erfasste Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit in den Durchströmungsexperimenten mit 1-tägiger Kaliumbromidzugabe bei Temperaturen zwischen 3 °C und 30 °C. ....	8-6
<b>8-7.</b> Während des Durchbruches erfasste Veränderungen der Bromidionen-Konzentration sowie der $\delta^2\text{H}$ -Werte bei 10 °C und 30 °C. ....	8-7
<b>8-8.</b> Übersichtsdarstellung der ermittelten Massentransferkoeffizienten aus den Experimenten zur Bewertung des Temperatureinflusses inkl. Arrhenius-Diagramm-Darstellung. ....	8-9

**Anhang A - Fachartikel**

Bei Anhang A handelt es sich um die Fachartikel dieser kumulativen Dissertation. Die dortigen Abbildungen werden auf der zugehörigen Einleitungsseite separat gelistet.

**Anhang B - Sonstiges**

<b>B5-1.</b> Jahresgang der monatlichen Niederschlagsmengen u. der mittleren Lufttemperaturen ....	B-9
<b>B5-2.</b> Langjährige Verteilung der Gesamtniederschläge in der BRD. ....	B-10
<b>B5-3.</b> Langjährige Verteilung der Gesamtschneehöhen in der BRD. ....	B-12
<b>B5-4.</b> Langjährige Verteilung der Neuschneehöhen in der BRD. ....	B-14
<b>B5-5.</b> Langjährige Verteilung der Wasser-Isotopensignaturen in der BRD. ....	B-16
<b>B5-6.</b> Dichte-Darstellung des Zusammenhangs zwischen $\delta^2\text{H}$ -bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten für Niederschlagswässer und dem Monat der Erfassung. ....	B-18
<b>B5-7.</b> Dichte-Darstellung des Zusammenhangs zwischen $\delta^2\text{H}$ - bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten für Niederschlagswässer und dem Jahr der Erfassung. ....	B-18
<b>B5-8.</b> Räumliche Dichteverteilung der $\delta^2\text{H}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten für Niederschlagswässer. ....	B-19
<b>B6-1.</b> Kornverteilungslinien der in den Durchströmungsexperimenten genutzten Sedimente. ....	B-21
<b>B6-2.</b> Vollständige Darstellung der Stabilitätstest-Resultate. ....	B-23
<b>B8-1.</b> Vollständiger Verlauf der EC-Werte vor und nach der Versuchssäule während des dynamischen Vermischungsexperimentes. ....	B-25

<b>Tabellenverzeichnis</b>	
<b>Kapitel 2 - Theorie I</b>	
2-1. Ausgewählte Umwelttracer und künstliche Tracer.....	2-7
<b>Kapitel 3 - Theorie II</b>	
3-1. Natürliche Isotope des Sauerstoffs.....	3-2
3-2. Natürliche Isotope des Wasserstoffs .....	3-3
3-3. Isotopenwerte der internationalen Primärstandards VSMOW / SLAP sowie der Sekundärstandards VSMOW2 / SLAP2.....	3-4
3-4. Ausgewählte Feldskala-Einsatzwecke der stabilen Wasserisotope in ihrer Funktion als Umwelttracer im Grundwasser und in der vadosen Zone.....	3-11
3-5. Ausgewählte Studien mit Nutzung stabiler Wasserisotope als künstliche Tracer im Grundwasser und in der vadosen Zone. ....	3-12
<b>Kapitel 4 - Methodik</b>	
4-1. Reine Datenanalysen [DAT].....	4-1
4-2. Laborskala-Experimentalstudien inklusive modellgestützte Auswertung [LAB]. ....	4-1
4-3. Experimentalstudien auf kleiner Feldskala [FELD]. ....	4-2
4-4. Modellgestützte Parametervariationsstudien [MOD].....	4-2
4-5. Weitere Tracer-relevante Messgrößen (neben den Stabilisotopensignaturen).....	4-6
4-6. Bestimmung geohydraulischer und geochemischer Parameter im Labor. ....	4-6
4-7. Bestimmung geohydraulischer und geochemischer Parameter im Feld. ....	4-7
4-8. Übersicht zu den genutzten Experimentalsystemen (auf Laborskala).....	4-8
4-9. Standorte für Feldexperimente und Niederschlagswassersammlung. ....	4-10
4-10. Bandbreiten für Stabilisotopensignaturen des Niederschlages und des Grundwassers am Testfeld Pirna (Messstelle G12).....	4-13
4-11. Genutzte Planungs- und Auswertungsmethoden.....	4-15
4-12. Modellansätze für Modellstudien, z.T. mit Bezug zu Realexperimenten.....	4-16
4-13. Angewandte statistische und unterstützende Verfahren unter Nutzung der Sprache R....	4-17
<b>Kapitel 5 - Datenrecherche</b>	
5-1. Dichten und Wasseräquivalente verschiedener Eis-/Schneearten.....	5-6
5-2. Statistik der langjährigen $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Daten für Niederschlagswasser..	5-8
<b>Kapitel 6 - Laborskala-Untersuchungen</b>	
6-1. Verwendete Niederschlagswässer. ....	6-5
6-2. Reaktionsparameterbandbreite für die PhreeqC-basierte Analyse der EC-Wert-Modifikation infolge eines 24-stündigen Niederschlagswasser-Impulses.....	6-16
6-3. PhreeqC-Simulation: EC-Wert-Modifikationen während des Strömens eines Regens durch einen enggestuften Sand.....	6-18
<b>Kapitel 7 - Feldskala-Untersuchungen</b>	
7-1. Feldversuche mit künstlicher Isotopen- und Farbmarkierung (Deuteriumoxid & Uranin) in Zeitz, Sachsen-Anhalt, und in Pirna-Copitz, Sachsen .....	7-3



**Kapitel 8 - Verhalten in komplexen Systemen**

<b>8-1.</b> Dynamisches Vermischungsexperiment: Zusammensetzung und Isotopensignaturen der Mischungskomponenten A, B und C .....	8-3
<b>8-2.</b> Dynamisches Vermischungsexperiment: Versuchsrandbedingungen sowie weitere technische Informationen zum Versuch.....	8-3
<b>8-3.</b> Chronologische Abfolge der Temperatur-regulierten 1-D-Durchströmungsversuche mit Kaliumbromid und Deuteriumoxid. ....	8-6

**Anhang A - Fachartikel**

Bei Anhang A handelt es sich um die Fachartikel dieser kumulativen Dissertation. Die dortigen Tabellen werden auf der zugehörigen Einleitungsseite separat gelistet.

**Anhang B - Sonstiges**

<b>B5-1.</b> Informationen zu den GNIP-Stationen (für die statistische Auswertung). ....	B-8
<b>B6-1.</b> Zusammensetzung und Charakteristika der fünf Hauptsedimente für die Durchströmungsexperimente.....	B-21
<b>B6-2.</b> Tracer- und Hintergrundwerte für die 1-D-Durchströmungsexperimente. ....	B-22
<b>B6-3.</b> Darcy-Geschwindigkeiten in den 1-D-Durchströmungsexperimenten.....	B-22
<b>B6-4.</b> Ermittelte Transportparameter für die Testsedimente als Mittelwert über die Tracer Deuteriumoxid, Wasser- <sup>18</sup> O, NaCl sowie KBr unter Verwendung des DDMT-Ansatzes.....	B-22
<b>B6-5.</b> Applizierte Konzentrationen der Testsubstanzen (klassische Tracer, Niederschlagswässer) bzw. entsprechende physikochemische Parameter zu Beginn der Batchreaktorstudie. ....	B-23
<b>B7-1.</b> Setup des Push-Drift-Pull-Tracer-Experimentes mit Neuschnee-Schmelzwasser am Standort in Pirna-Copitz. ....	B-24
<b>B7-2.</b> Mittels numerischer Modelle ermittelte Transportparameter-Kombinationen für die Push-Drift-Pull-Tracer-Experimente in Elsterau/Zeitz und in Pirna. ....	B-24
<b>B8-1.</b> Ermittelte Transportparameter für die vier Optimierungsansätze zur Auswertung des Experimentes zur Bewertung des Temperatureinflusses.. ....	B-25
<b>B8-2.</b> Arrhenius-Aktivierungsenergien und zugehörige prä-exponentielle Faktoren .....	B-26

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis zum Haupttext

Abkürzungen für Begriffe (ohne Software-System-Bezeichnungen)	
0-D	nulldimensionales System
1-D, 2-D, 3-D	ein-, zwei-, dreidimensionales System
A, B, C	Wasserkomponenten im dynamischen Vermischungsexperiment
A1 bis A4	1. bis 4. Auswertungsansatz im Temperaturabhängigkeitsversuch
ADE	Advection Dispersion Equation
Adsp	Adsorption
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
AS(TR)	Aquifer-Storage(-Transfer)& Recovery
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Br / Br <sup>-</sup>	Brom-Elementsymbol / Bromid-Ion
BRD	Bundesrepublik Deutschland (nichtamtliche Abkürzung)
Cl / Cl <sup>-</sup>	Chlor-Elementsymbol / Chlorid-Ion
CO	Kohlenstoffmonoxid-Molekül
DAT	Gruppe „Reine Datenanalysen“
DDMT	Dual Domain Mass Transfer
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DP	Direct-Push-Technologie
E	Elementsymbol-Platzhalter
E1 bis E8	1. bis 8. Versuch im Temperaturabhängigkeitsversuch (chronologisch)
EC	Electrical conductivity / Elektrische Leitfähigkeit (allgemein)
FD	Finite Differenzen
FE	Finite Elemente
FELD	Gruppe „Experimentalstudien auf kleiner Feldskala“
FGTT	Forced Gradient Tracer Test
GIS	Geoinformationssystem
GMWL	Global Meteoric Water Line
GNIP / GNIR	Global Network of Isotopes in Precipitation / in Rivers
GOK	Geländeoberkante
GW	Grundwasser
GWL	Grundwasserleiter
H	Wasserstoff-Elementsymbol
<sup>1</sup> H, <sup>2</sup> H, <sup>3</sup> H	Isotope Protium, Deuterium, Tritium
H <sub>2</sub>	Wasserstoff-Molekül
H <sub>2</sub> O	Wassermolekül
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	Wassermolekül mit Sauerstoff-18; Kurzform: Wasser- <sup>18</sup> O
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> O	Wassermolekül mit 2 × Deuterium; Kurzform: Deuteriumoxid
HTC	High temperature conversion
IAEA	International Atomic Energy Agency
IBC	Intermediate Bulk Container
IEx	Ionenaustausch
INOWAS	Innovatives, webbasiertes Entscheidungsunterstützungssystem für Wassernachhaltigkeit unter Klimawandel
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectroscopy
ISE	ionenselektive Elektrode
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KT	künstliche Tracer
LAB	Gruppe „Laborskala-Experimentalstudien inkl. modellgestützte Ausw.“
LMWL	Local Meteoric Water Line
Ln	Natürlicher Logarithmus
MAE	Mean Absolute Error
MAR	Managed Aquifer Recharge
MinR	Mineralreaktion
MOD	Gruppe „Parametervariationsstudien“
NGTT	Natural Gradient Tracer Test
NS	Niederschlag(swasser)
O	Sauerstoff-Elementsymbol
<sup>16</sup> O, <sup>17</sup> O, <sup>18</sup> O	Isotope Sauerstoff-16, Sauerstoff-17, Sauerstoff-18
ÖGP Zeit	Ökologisches Großprojekt ‚Ehemaliges Hydrierwerk Zeit‘
PET	Positronen-Emissions-Tomographie
PSE	Periodensystem der Elemente
R <sup>2</sup> (wR <sup>2</sup> )	(gewichtetes) Bestimmtheitsmaß
REV	Repräsentatives Elementarvolumen
RMSE	Root Mean Square Error
SAFIRA	Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen
SGD	Staatliche geologische Dienste der deutschen Bundesländer
SLAP(2)	Standard Light Antarctic Precipitation
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis (allgemein)
TDS	Total Dissolved Solids
THMC	thermisch-hydraulisch-mechanisch-chemisch
TUD	Technische Universität Dresden
UFZ	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung
UK	Unterkapitel
UT	Umwelttracer
(V)SMOW	(Vienna) Standard Mean Ocean Water
WISER	Water Isotope System for Data Analysis, Visualization & Electronic Retrieval
WMO	World Meteorological Organization
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

**Genutzte Software-Systeme**

BeoPEST	parallelisierte Version von PEST (ursprünglich optimiert für Beowulf-Clustersysteme)
C#.Net	typsichere, objektorientierte Allzweck-Programmiersprache
CXTFIT	Modell zur Abschätzung von Transportparametern aus Labor- und Feldexperimenten
EXCEL	Tabellenkalkulationsprogramm
FEFLOW	Computerprogramm zur Simulation von Grundwasserströmung, Stoff- und Wärmeübertragung in porösen und gebrochenen Medien nach dem FE-Ansatz
FloPy	PYTHON-basiertes Steuerungsskript für MODFLOW-basierte Modellsysteme
HYDRUS	Computerprogramm zur Analyse des Wasserflusses, des Wärmeflusses und des Transports gelöster Stoffe in variabel gesättigten porösen Medien
IsoDat	Datensystem zur On-Line-Isotopen-Verhältnis-Bestimmung
MODFLOW	Computerprogramm zur Simulation der Grundwasserströmung nach dem FD-Ansatz modulares Finite-Differenzen-Strömungsmodell
MT3D, MT3DMS, MT3D-USGS	Computerprogramm-Reihe zur Simulation des Transportes von (gelösten) Stoffen in porösen Medien (i.d.R. in Kombination mit dem MODFLOW-Strömungsmodell)
PEST	Toolsuite zur Modell-unabhängigen Parameterschätzung und Unsicherheitsanalyse
PhreeqC	hydrogeochemisches Simulationsprogramm
PHT3D	Computerprogramm zur Simulation des reaktiven Multikomponenten-Transports (i.d.R. in Kombination mit dem MODFLOW-Strömungsmodell)
QTIPLLOT	Computerprogramm zur Analyse und Visualisierung von Daten
Python	universelle, i.d.R. Laufzeit-interpretierte höhere Programmiersprache
R	Programmiersprache für statistische Berechnungen und (statistische) Grafikerstellung
SEAWAT	Computerprogramm-Reihe zur Simulation des Transportes von (gelösten) Stoffen unter Berücksichtigung von Dichte- und Viskositätseinflüssen (i.d.R. in Kombination mit dem MODFLOW-Strömungsmodell)
STANMOD	Toolsuite mit analytischen Modellen zur Auswertung von Durchbruchkurven u.Ä.

**Dimensionssymbolik (mit Basiseinheiten gemäß internationalem Einheitensystem)**

Zeit	T	Sekunde (s)	Thermo-dyna- mische Tempe- ratur	Θ	Kelvin (K)
Länge	L	Meter (m)	Stoffmenge	N	Mol (mol)
Masse	M	Kilogramm (kg)			
Stromstärke	I	Ampere (A)			

**Konstanten, Operatoren und Konzentrationskürzel**

% ... Prozent	Teile pro Hundert	$N_A$ ... Avogadro- Konstante	$6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
‰ ... Promille	Teile pro Tausend	$\pi$ ... Archimedes- Konstante	$\sim 3,14159$ (identisch zur Kreiszahl Pi)
$amu$ ... Atomare Masseneinheit	$1,6605655 \times 10^{-27} \text{ kg}$	ppm / ppb	Teile pro Million / Milliarde
Atom-% / at-%	Teilchen eines Typs pro Ge- samteilchenanzahl (in %)	$\nabla$ ... Nabla- bzw. Gradienten- Operator	$\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)^{\text{transponiert}}$
$g$ ... Erdbeschleu- nigung	im Mittel ca. $9,81 \text{ m s}^{-2}$	$\partial / \partial x$	partielle Ableitung (hier nach x)
$k_B$ ... Boltzmann- Konstante	$1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$		

**Formelvariablen (Symbol / Bezeichnung / Dimension)**

$\alpha_L$	Longitudinale Dispersionslänge (in Transportgleichung)	L
$\alpha_{TH} / \alpha_{TV}$	Transversal-horizontale /-vertikale Dispersionslänge (in Transportgl.)	L
$\alpha\{\dots\}$	Isotopenfraktionierungsfaktor	-
$\beta$	Porenraumverteilung	-

<b>Formelvariablen (Symbol / Bezeichnung / Dimension) - Fortsetzung</b>		
$\delta^A E$	Delta-Notation zum Isotop $^A E$	‰ vs. Vergleichswert
$\delta^{18}O$	$^{18}O$ -Isotopensignatur (als Delta-Notation zum intern. Standard VSMOW)	‰ vs. VSMOW(2)
$\delta^2 H$	$^2H$ -Isotopensignatur (als Delta-Notation zum intern. Standard VSMOW)	‰ vs. VSMOW(2)
$\varepsilon$	Tortuositätsfaktor / Gewundenheitsfaktor	-
$\eta / \eta_F$	dynamische Viskosität (des Fluides)	$M L^{-1} T^{-1}$
$\vartheta$	Temperatur	$\Theta$
$\kappa$	Permeabilität	$L^2$
$\rho / \rho_F$	Dichte (des Fluides)	$M L^{-3}$
$\sigma^2$	Varianz	je nach Parameter
$\sigma$	Standardabweichung	je nach Parameter
$\sigma_{qs}$	zusammengefasster Quell- und Senkenterm	$M L^{-3} T^{-1}$ oder $N L^{-3} T^{-1}$
$\omega$	dimensionsbehafteter Massentransferkoeffizient	$T^{-1}$
$A$	Massezahl	- (Vielfaches von „amu“)
$A_E$	prä-exponentieller Anpassungsfaktor (in Arrhenius-Gleichung)	je nach Parameter
$a_i$	Aktivitäten der Ionen	$N L^{-3}$
$a^0$	Debye-Hückel-Beiwert	$(L^3 N^{-1})^{1/2}$
$C$	Konzentration	$M L^{-3}$ oder $N L^{-3}$
$\bar{C}$	mittlere Tracer-Konzentration im Eingabewasser	$M L^{-3}$
$C_B$	Messmethoden- und Tracer-spezifische Bestimmungsgrenze	$M L^{-3}$
$c_i$	analytisch bestimmbare Ionenkonzentration	$N L^{-3}$
$C_{im}$	Massen-/Stoffmengenkonzentration im immobilen Poren.	$M L^{-3}$ oder $N L^{-3}$
$C_m$	Massen-/Stoffmengenkonzentration im mobilen Porenraum	$M L^{-3}$ oder $N L^{-3}$
$C_m^S$	Konzentration eines Quell- bzw. Senken-Terms	$M L^{-3}$ oder $N L^{-3}$
$C_{norm}$	normierte, dimensionslose Konzentrationen	-
$C_{norm,max}$	Maximalwert der normierten Konzentrationen	-
$C_{norm,min}$	Minimumwert der normierten Konzentration	-
$C_U$	Grad der Ungleichförmigkeit	- bzw. korrekter $L L^{-1}$
$D$	Tensor der hydrodynamischen Dispersion	$L^2 T^{-1}$
$d_{10\%}$	Korndurchmesser bei 10% kumulativem Siebdurchgang	$L$
$d_{60\%}$	Korndurchmesser bei 60% kumulativem Siebdurchgang	$L$
$Da$	Damköhler-Zahl, dimensionsloser Massentransferkoeffizient	-
$d_{excess}$	Deuteriumexzess (im $\delta^2 H$ - $\delta^{18} O$ -Diagramm)	- (Angabe in ‰)
$D_M$	Molekularer (bzw. aquatischer) Diffusionskoeffizient	$L^2 T^{-1}$
$D_L$	longitudinaler Dispersionskoeffizient	$L^2 T^{-1}$
$D_{mech}$	mechanischer Dispersionskoeffizient	$L^2 T^{-1}$
$D_{TH} / D_{TV}$	transversal-horizontaler / -vertikaler Dispersionskoeffizient	$L^2 T^{-1}$
$e$	Elektronenanzahl	-
$E_A$	Aktivierungsenergie (in Arrhenius-Gleichung)	$M L^2 T^{-2} N^{-1}$
$EC$	Elektrische Leitfähigkeit (hier als Wert gemeint)	$M^{-1} L^{-3} T^3 I^2$
$ET$	Evapotranspiration (als Größe in Haushaltsbilanzgleichung)	$L^3 L^{-2} T^{-1}$
$f$	Anpassungsfaktor für Temperaturzusammenhang von $\omega$	-
$f_u$	Mengenanteil der Wasserkomponente $u$ an einer Mischung	-
$\Delta h$	hydraulische Potentialdifferenz bzw. Druckhöhenverlust	$L$
$\vec{i}$	Vektor des hydraulischen Gradienten	-
$J_{Kond.}$	Massestrom der Kondensation (während Phasenübergang)	$M T^{-1}$
$J_{Adv.}$	advektiver Massestrom (in Transportgleichung)	$M T^{-1}$
$J_{Diff.}$	diffusiver Massestrom (in Transportgleichung)	$M T^{-1}$
$J_{Evap.}$	Massestrom der Evaporation (während Phasenübergang)	$M T^{-1}$
$J_{Mech.}$	mechanisch-dispersiver Massestrom (in Transportgleichung)	$M T^{-1}$
$k$	Gesamtladungszahl eines Atoms	-
$K$	symmetrischer Tensor der geohydraulischen Leitfähigkeit	$L T^{-1}$
$K_{x_i, x_j}$	Komponente des K-Wertes in $x_i$ - $x_j$ -Richtung	$L T^{-1}$

**Formelvariablen (Symbol / Bezeichnung / Dimension) – Fortsetzung**

$K_h$	horizontale Komponente des K-Wertes	$L T^{-1}$
$k_T$	Wert eines temperaturabhängigen Parameters nach Gleichung von Arrhenius	je nach Parameter
$K_v$	vertikale Komponente des K-Wertes	$L T^{-1}$
$M_{Tracer}$	Masse eines eingegebenen Tracers	M
$m_{WL}$	Anstieg der Wasserlinie (im $\delta^2H$ - $\delta^{18}O$ -Diagramm)	-
$N$	Neutronenanzahl	- (Vielfaches von A
$n$	volumetrische Gesamtporosität	- bzw. korrekter $L^3 L^{-3}$
$N_I$	Anzahl an Isotopensystemgruppen	-
$n_{im}$	immobile Porosität	- bzw. korrekter $L^3 L^{-3}$
$n_m$	mobile Porosität	- bzw. korrekter $L^3 L^{-3}$
$N_W$	Anzahl der Mischungswässer mit definierten Isotopensignaturen	-
$P$	Niederschlagsmenge (als Größe in Haushaltsbilanzgleichung)	$L^3 L^{-2} T^{-1}$
$pH$	pH-Wert einer Lösung	-
$pH_{GW}$	pH-Wert des Grundwassers	-
$pH_{Reg}$	pH-Wert des injizierten Regenwassers	-
$\vec{q}$	Vektor des spezifischen Durchflusses	$L T^{-1}$
$Q_{in}$	Zustrom in ein Gebiet (als Größe in Haushaltsbilanzgleichung)	$L^3 L^{-2} T^{-1}$
$q_s$	Quell- und Senkenterm (in Transportgleichung)	$L^3 T^{-1} L^{-3}$
$r$	mittlerer Moleküllradius	L
$R_\Omega$	Ohm'scher Widerstand	$M L^2 I^{-2} T^{-3}$
$R_O$	oberirdischer Abfluss (als Größe in Haushaltsbilanzgleichung)	$L^3 L^{-2} T^{-1}$
$R$	Gesamt-Massenverhältnis zwischen seltenem und häufigem Isotop in einer Probe (Ratio-Wert)	-
$\Sigma_{reac_{im}}$	Summe aller Reaktionsterme im immobilisierten Porenraum	$M L^{-3} T^{-1}$ oder $N L^{-3} T^{-1}$
$\Sigma_{reac_m}$	Summe aller Reaktionsterme im mobilen Porenraum	$M L^{-3} T^{-1}$ oder $N L^{-3} T^{-1}$
$SX$	Substanz-Platzhalter	-
$\Delta S$	Speicheränderung (als Größe in Haushaltsbilanzgleichung)	$L^3 L^{-2} T^{-1}$
$SNR$	isotopisches Signal-Rausch-Verhältnis zwischen Probensignatur und Hintergrundsignatur (hier als Wert gemeint)	- (Angabe als ‰ ‰ <sup>-1</sup> )
$SNR_{Init}$	initialer SNR des Tracers in Relation zum Hintergrund	- (Angabe als ‰ ‰ <sup>-1</sup> )
$t$	Transportzeit (in Transportgleichung)	T
$T_{1/2}$	Halbwertszeit	T
$U$	elektrischer Potentialunterschied / elektrische Spannung	$M L^2 I^{-1} T^{-3}$
$\vec{v}_a$	Vektor der Abstandsgeschwindigkeit	$L T^{-1}$
$v_{a,x_i}$	Komponente der Abstandsgeschwindigkeit in Richtung $x_i$	$L T^{-1}$
$v_a$	Skalar der Abstandsgeschwindigkeit	$L T^{-1}$
$v_{Darcy}$	Skalar der Darcy-Geschwindigkeit	$L T^{-1}$
$V_{Gesamt}$	Gesamtvolumen	$L^3$
$V_{Poren}$	Porenvolumen	$L^3$
$V_{Porengerüst}$	Volumen des Porengerüsts	$L^3$
$V_{Tracer}$	Volumen des mit Tracer markierten Eingabewassers	$L^3$
$V_{Wasserkörper}$	Volumen des untersuchten Wasserkörpers (bzw. Wasservolumen, welches letztlich vom Versuch beeinflusst wird)	$L^3$
$\bar{x}$	Mittelwert eines Parameters x	je nach Parameter
$X$	Isotopenmenge / Isotopenhäufigkeit	- (Angabe i.d.R. in at-%)
$x_1, x_2, x_3$	Raumrichtungen im kartesischen 3-D-Koordinatensystem	L
$Z$	Ordnungszahl im Periodensystem der Elemente	-



# 1 Einleitung / Hintergrund

## 1.1 Motivation dieser Arbeit

Das Grundwasser ist ein essenzieller Bestandteil des Wasserkreislaufes und wichtige Ressource sowohl für die kommunale, gewerbliche und industrielle Wasserversorgung als auch für die landwirtschaftliche Bewässerung (z.B. [BEAR & VERRUIJT 1987](#), [LUCKNER & SCHESTAKOW 1986](#), [BALKE ET AL. 2000](#)). Das nachhaltige Management und der Schutz dieser Ressource erfordern eine möglichst genaue Kenntnis der Strömungsbedingungen und damit auch der Eigenschaften und Struktur des hydrogeologischen Untergrundes selbst. Hydrogeologische Markierungsversuche – im englischsprachigen Raum auch als ‚tracer tests‘ bekannt – werden in diesem Kontext in fast allen Regionen der Welt als direkte und wissenschaftlich robuste Methode eingesetzt, um Wasserströmungen nachzuverfolgen und Grundwassersysteme gezielt zu charakterisieren ([KÄSS 2004](#), [PTAK ET AL. 2004](#)).

Markierungsversuche gehören vermutlich zu den ältesten aktiven Untersuchungsmethoden der Hydrogeologie: erste Versuche, wenn auch noch auf dem Prinzip ‚Try-and-Error‘ basierend und eher von zweifelhaftem Erfolg gekrönt, können laut [KÄSS \(2004\)](#) und [DAVIS ET AL. \(1980\)](#) etwa auf das Ende des 1. Jahrhunderts nach Christus datiert werden. Erstmals (halb)quantitativ ausgewertet und damit wissenschaftlich nach heutigen Maßstäben belastbar durchgeführt wurden Markierungsversuche etwa ab dem Ende des 19. Jahrhunderts. Hier ist u.a. die Untersuchungen zur Donauversickerung durch den Geologen A. Knop hervorzuheben, wobei erstmalig der fluoreszierende Farbstoff Uranin als Markierungsmittel (nachfolgend auch „Tracer“ genannt) eingesetzt wurde ([KÄSS 2004](#)). Seitdem gab es zahlreiche Neu- und Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der hydrogeologischen Erkundungstechnik. Hierzu zählen z.B. (bohrloch)geophysikalische Methoden ([KNÖDEL ET AL. 2005](#)), Direct-Push-(DP)-gestützte In-Situ-Messverfahren (z.B. [LEVEN & DIETRICH 2012](#), [LEVEN ET AL. 2011](#)) sowie luft- und satellitengestützte Fernerkundungsansätze ([ALBERTZ 2009](#)). Trotz oder vielleicht auch gerade wegen ihrer langen Historie zählen Markierungsversuche aber auch weiterhin zu den wichtigsten Werkzeugen von Hydrogeologinnen und Hydrogeologen. Zum Teil ergänzen sich die Methoden auch komplementär, wie z.B. von [VIENKEN ET AL. \(2017\)](#) beim Einsatz von DP-Technologie zum adaptiven „Verfolgen“ eines Salztracers mittels ‚Electrical Conductivity Profiling‘ eindrucksvoll demonstriert.

Typische Anwendungsgebiete von Markierungsversuchen sind das Auffinden unterirdischer Verbindungen zwischen zwei oder mehreren Punkten im Gelände (wie z.B. im

Fall der erwähnten Versuche zur Donauversickerung) sowie die Bestimmung von Transportgeschwindigkeiten und damit Verweilzeiten von gelösten oder partikulären Stoffen im Untergrund (z.B. [KÄSS 2004](#)). Diese Informationen werden z.B. im Kontext mit der Ausweisung von Grundwasserschutzzonen benötigt ([LANGGUTH & VOIGT 2004](#), [BALKE ET AL. 2000](#)). Bei einer gezielten Kombination aus Versuchsmethode und einer oder auch mehrerer Tracer ist es darüber hinaus auch möglich, Untergrundstrukturen zu charakterisieren und Parameter sowohl des konservativen (z.B. Porositätsverteilungen, Dispersivitäten; Beispiel für Versuch in Abbildung 1-1) als auch des reaktiven Transports im porösen Medium (z.B. Abbauraten, Retardationsfaktoren) zu bestimmen (z.B. [PTAK ET AL. 2004](#), [DAVIS ET AL. 1980](#)). Bei letztgenanntem Anwendungsfall fungiert der eigentliche Tracer als Referenz zum reaktiven Stoff, welcher bewertet wird (z.B. [PTAK ET AL. 2004](#)).

**Abbildung 1-1.** Markierungsversuch zur Bestimmung des Transportverhaltens auf dem Lehr- und Forschungsfeld „Grundwasserwirtschaft“ der Technischen Universität Dresden (Außenstelle Pirna; Pratzschwitzer Straße 15, 01796 Pirna-Copitz, Sachsen, Bundesrepublik Deutschland - BRD).

[Ablauf: (i) direkte Injektion von ca. 10 m<sup>3</sup> Trinkwasser (versetzt mit ca. 4 g des Fluoreszenzfarbstoffes Uranin) in einen 1"-Beobachtungspunkt, (ii) anschließend Erfassung an zwei abstromig gelegenen Kontrollebenen]

[Foto aus [AKRAM ET AL. \(2015\)](#); Datum: 26.01.2015]



Für die meisten Anwendungsfälle in der Hydrogeologie, seien diese nun von rein wissenschaftlicher oder eher von ingenieurstechnischer Natur, ist es nicht nur wünschenswert, sondern vielmehr von höchster Wichtigkeit, dass der genutzte Tracer ein möglichst konservatives, d.h. nicht-reaktives Verhalten aufzeigt, um den Transport der Wassermoleküle mit hoher Genauigkeit nachahmen zu können (z.B. [KÄSS 2004](#), [BEAR 1972](#), [DAVIS ET AL. 1980](#), [PTAK ET AL. 2004](#)).

Vor diesem Hintergrund werden die stabilen Isotope der Elemente des Wassermoleküls H<sub>2</sub>O, speziell die schwereren Isotopenvertreter Deuterium und Sauerstoff-18, von vielen Autoren als die „idealsten“ Tracer für hydrogeologische Zwecke angesehen, da diese bezüglich des Migrationsverhaltens per Definition dem „normalen“ Wassermolekül sowohl physikalisch als auch chemisch am Nächsten kommen (z.B. [BECKER & COPLEN 2001](#), [MOOK & DE VRIES 2001](#), [GEYH ET AL. 2000](#), [KÄSS 2004](#), [CLARK & FRITZ 1997](#), und viele weitere), mit Ausnahme einer leicht erhöhten Molekülmasse. Diese Masseunterschiede führen, primär infolge meteorologisch-bedingter Umwandlungsprozesse (z.B. Evaporation), zur isotopischen Fraktionierung und damit zu einer deutlich ausgeprägten Variabilität der sogenannten Stabilisotopensignatur in der Umwelt (z.B. [MOOK & DE VRIES 2001](#)). Dies bildet wiederum die Grundlage einer Reihe von Umwelttracerstudien (siehe u.a. Kapitel 3 sowie die Übersichtsartikel von [GEYH ET AL. 2000](#), [CLARK & FRITZ 1997](#) und [FONTES & EDMUNDS 1989](#)).



Unabhängig vom gewählten Tracer und der Methodik hängt die Aussagekraft eines Markierungsversuches nicht zuletzt von belastbaren Kenntnissen der Versuchsrandbedingungen ab. Ungenaue Informationen zum Untersuchungssystem, wie z.B. zur Eingabefunktion (→ Wann / Wo / Über welchen Zeitraum / Warum / Auf welche Weise / ... ist der Tracer in den Grundwasserleiter (GWL) gelangt?), schränken die Belastbarkeit der aus Beobachtungsdaten extrahierten Informationen ein und können zu Fehlinterpretationen führen (KÄSS 2004, DAVIS ET AL. 1980, PTAK ET AL. 2004 und darin referenzierte Quellen). Infolge der naturgemäß hohen räumlichen und zeitlichen Variabilität von Niederschlagsereignissen (z.B. KENDALL & McDONNELL 1998) sowie der hohen Komplexität des Versickerungsprozesses an sich (z.B. HUNT 2005, auch LUCKNER & SCHESTAKOW 1975, 1986) können die gestellten Fragen bei Umwelttracerstudien mit stabilen Wasserisotopen oftmals nur in Teilen und zumeist nur einhergehend mit erheblichen Unsicherheiten beantwortet werden.

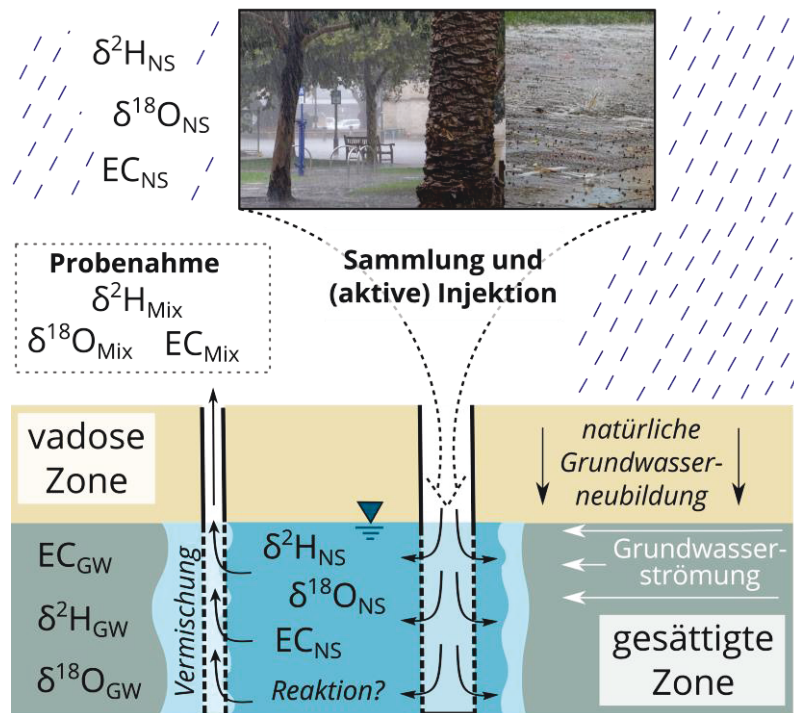
## 1.2 Forschungsfragen im Kontext des Projektes „Regen als Grundwassertracer“

Diese Arbeit ist unmittelbar in das Grundlagenforschungsprojekt „Regen als Grundwassertracer“ eingebettet, finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Offizielle Projektinformationen können in der GEPRIS-Datenbank eingesehen werden (unter „<https://gepris.dfg.de/gepris/projekt/275519227>“).

Ziel des genannten Forschungsprojektes (Laufzeit 01.2016–06.2019) war es, den aus Umwelttracerstudien bekannten Ansatz der Ausnutzung natürlicher Signaturunterschiede in den Bereich der angewandten, also künstlichen Markierungstechnik zu transferieren, um die Vorteile beider Anwendungsbereiche miteinander zu kombinieren: (i) die hohe Definiiertheit der Eingabefunktion (→ typisch bei künstlichen Tracern) mit (ii) der natürlichen Verfügbarkeit ausgeprägter Signaturunterschiede sowohl bezüglich des Elementes Wasserstoff als auch des Elementes Sauerstoff (→ Umwelttracer).

Durch die direkte Verwendung von geeigneten Niederschlagswässern als kontrolliert („aktiv“) in den Untergrund eingebrachte Grundwassertracer sollte letztlich ein bezüglich der generellen Anforderungen unkompliziert anzuwendender, bezüglich der benötigten Materialien vergleichsweise kostengünstiger und aufgrund der natürlichen Beschaffenheit zudem umweltfreundlicher Zweifach-Isotopentracer (Deuterium und Sauerstoff-18) geschaffen werden. Dieser Tracer kann als Alternative zur bzw. in Kombination mit der technisch ebenfalls möglichen künstlichen Isotopenmarkierung (z.B. mit angereichertem Deuteriumoxid; z.B. BECKER & COPLEN 2001, KOENIGER ET AL. 2010) angewandt werden. Aufgrund des – im Vergleich zum typischen Grundwasser – i.d.R. deutlich geringeren Mineralgehaltes von Niederschlagswässern (z.B. APPELO & POSTMA 2010, BALKE ET AL. 2000) besteht zudem die Möglichkeit der simultanen Erfassung der elektrischen Leitfähigkeit (EC) als unterstützende Tracerkomponente.

Das Gesamtkonzept ist in Abbildung 1-2 in den wichtigsten Grundzügen dargestellt (mit Ausnahme der ebenfalls möglichen Variation der Wassertemperatur).



**Abbildung 1-2.** Gesamtkonzept der kombinierten Nachverfolgung von aktiv eingegebenen Niederschlagswässern mittels Stabilisotopenanalytik und Konduktometrie im DFG-Projekt „Regen als Grundwassertracer“. GW... Grundwasser, NS ... Niederschlagswasser, Mix ... Mischungswasser in Proben, Isotopen-Symbolik ( $\delta$ ) wie in Kapitel 3 erklärt. [Foto: Starker Regenschauer in Fremantle / Perth, Australien, Datum: 29.03.2017]

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Bewertung der Anwendung der stabilen Isotope als nachzuverfolgende Komponente. Der EC-Wert (elektrische Leitfähigkeit) wird in dieser Arbeit als sekundäre, unterstützende Information angesehen. Die Arbeit setzt sich im Speziellen mit den folgenden Fragestellungen auseinander:

- ◆ Welche Unterschiede bestehen (im Mittel) zwischen den Isotopensignaturen natürlicher Regenwässer und Grundwässer? Können die Signaturen insbesondere des Grundwassers als konstante Werte angenommen werden, oder besteht hier die Notwendigkeit der Berücksichtigung einer zeitlich-räumlichen Variation?
- ◆ Kann die zeitlich-räumliche Veränderung der Stabilisotopensignaturen des Porenwassers infolge des durchströmenden Niederschlagswassers zur klaren Abbildung eines Tracer-äquivalenten Durchbruches auf Laborskala genutzt werden? Wie verhält es sich auf Feldskala?
- ◆ Welche Unsicherheiten bestehen in diesem Zusammenhang bei der Ermittlung der Stabilisotopensignaturen in Zweikomponenten-Systemen mit Grund- und Niederschlagswässern? Wie verhält es sich in Systemen mit drei Mischungskomponenten? Werden diese Unsicherheiten auch auf die Isotopen-Mischungsrechnungen und die Parameterermittlung projiziert?
- ◆ Führt der erhebliche Unterschied in den Mineralgehalten natürlicher Niederschlagswässer (sehr geringe Salinität) und Grundwässern zu chemischen Reaktionen? Inwiefern beeinflusst dies den gemessenen EC-Wert?

Einige Aspekte bezüglich des EC-Wertes sind somit ebenfalls Teil der Untersuchungen in dieser Arbeit; dennoch sei für Detailuntersuchungen auf die parallel erarbeitete Dissertationsschrift von [TRITSCHLER \(2019\)](#) verwiesen, ebenso für Aspekte der Sammlung.

### 1.3 Struktur dieser Arbeit

Diese Arbeit besteht aus insgesamt 9 inhaltlichen Kapiteln.

Bei **Kapitel 1** handelt es sich um dieses einleitende Kapitel.

Die darauffolgenden **Kapitel 2** und **3** stellen Grundlagenkapitel dar, welche dem besseren Verständnis der im späteren Teil beschriebenen Arbeiten und zudem als Grundlage für Entscheidungen bezüglich des Versuchsdesign dienen sollen. **Kapitel 2** geht zunächst auf die Verwendung von Markierungsversuchen zur Charakterisierung von Lockersedimenten ein. Es werden sowohl die primären Strömungs- und Transportgleichungen sowie zugehörige Parameter beschrieben (→ Unterkapitel (UK) 2.1) als auch die wichtigsten Markierungsversuchsmethoden und Tracersubstanzen erläutert (→ UK 2.2). Eine Beschreibung der Parameterbestimmung durch Anpassung von Simulations- an Beobachtungsdaten (→ UK 2.3) schließt das Kapitel ab. Im **Kapitel 3** werden Grundlagen zum Konzept der „stabilen Isotope“ beschrieben sowie ein Überblick zu internationalen (und damit für diese Arbeit geltenden) Konventionen gegeben (→ UK 3.1). UK 3.2 befasst sich mit der Isotopenfraktionierung bei Wassermolekülen und der Bestimmung von Wasseranteilen über Mischungsrechnungen. Kapitel 3 endet mit einer Recherche zur Nutzung stabiler Wasserisotope in der hydrogeologischen Wissenschaft und Praxis (→ UK 3.3).

**Kapitel 4** entspricht dem klassischen Material-und-Methoden-Kapitel. In UK 4.1 wird zunächst ein Gesamtüberblick zu den Untersuchungen der Arbeit gegeben. Diesem folgt eine kurze Beschreibung der Verfahren, welche speziell in den experimentellen Studien u.a. zur Bestimmung der stabilen Isotopensignaturen, der elektrischen Leitfähigkeit sowie weiterer Qualitätsparameter und Eigenschaften eingesetzt wurden (→ UK 4.2 bis 4.4). Anschließend werden Versuchsaufbauten (→ UK 4.5) und Feldstandorte (→ UK 4.6) beschrieben. UK 4.7 gibt eine Übersicht zu den verwendeten Modellcodes und Auswertungsmethoden und UK 4.8 schließt das Kapitel mit ergänzenden Hinweisen zur Arbeit ab.

**Kapitel 5** bis **Kapitel 8** bilden die zentralen Kapitel dieser Dissertationsschrift: hier werden die Untersuchungen zur Beantwortung der aufgestellten Fragestellungen im Detail beschrieben. In **Kapitel 5** werden Ergebnisse einer Datenrecherche zur Quantität und Isotopie von Niederschlagswässern präsentiert und diskutiert. Zunächst werden monatliche Messdaten des Deutschen Wetterdienstes (DWD) zu Niederschlagsmengen, Gesamt- und Neuschneehöhen Jahreszeit-bezogen sowie im Kontext mit dem avisierten Ziel des übergeordneten Forschungsprojektes bewertet (→ UK 5.3). Mit analoger Zielstellung und Methodik werden in UK 5.4 Isotopen-Messdaten des „Global Network of Isotopes in Precipitation“ (GNIP) analysiert. In UK 5.5 wird der Einfluss der Überdeckung diskutiert. Im folgenden **Kapitel 6** wird eine Reihe systematischer Laborversuche mit rein künstlicher

Isotopen-Markierung beschrieben (→ UK 6.2); der Fokus dieser Versuche mit definierten Tracer-Signalen liegt auf der Analyse der Stabilität sowie des Transportverhaltens der Isotope. Hierbei erfolgt ein Vergleich zu klassischen Substanzen. Im Folgenden werden Tracerversuche mit realen Niederschlagswässern variabler isotopischer Auslenkungen beschrieben und gegenübergestellt (→ UK 6.3 & 6.4). Zudem erfolgt eine modellgestützte Bewertung auftretender chemischer Reaktionen (→ UK 6.6), unterstützt durch vorgeschaltete Stabilitätstests im Batchversuch (→ UK 6.5). In **Kapitel 7** erfolgt der Übergang zur kleinen Feldskala. Analog der Laborskala werden vergleichende Tracerversuche mit deutlich variabler Isotopenmarkierung realisiert (als sogenannte Push-Drift-Pull-Versuche mit Deuteriumoxid → UK 7.2). Dem wiederum folgt ein Versuch mit Schneeschmelze (→ UK 7.3). Eine Modellstudie zu Messunsicherheiten (→ UK 7.4) schließt das Kapitel ab. **Kapitel 8** geht auf zwei ausgewählte Beeinflussungen des Signals während des Transportes ein: Vermischungen mit einer 3. Mischungskomponente (→ UK 8.2) sowie Veränderungen von Massentransferraten infolge von Temperaturschwankungen (→ UK 8.3).

Im letzten **Kapitel 9** werden die Erkenntnisse zusammenhängend bewertet und Empfehlungen zur Weiterführung der Forschung auf diesem Gebiet gegeben.

#### 1.4 Hinweis zum kumulativen Charakter dieser Arbeit

Ein Teil der Untersuchungen dieser Arbeit besteht aufgrund des kumulativen Charakters aus Manuskript-Teilen und Ergänzungsmaterialien von Veröffentlichungen bei Peer-Review-Wissenschaftsjournals. Dieses Rahmenmanuskript und die Veröffentlichungen sind entsprechend als Einheit zu verstehen, welche gemeinsam gelesen werden sollten. Stellen mit Fachartikel-Hintergrund werden in Form einer hellgrauen Box hervorgehoben (→ Abbildung 1-3). Insbesondere im Fall des Fachartikels [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) werden mehrere Teilaspekte beleuchtet; dies geht mit mehreren Verweisen auf die jeweiligen Artikel-Unterkapitel im Verlauf dieser Arbeit einher. In der Arbeit selbst erfolgt i.d.R. nur eine eingekürzte Präsentation der Ergebnisse im Sinne von „extended abstracts“ in deutscher Sprache, jeweils unterstützt mit Abbildungen aus den Veröffentlichungen. Diese Kurzfassungsabschnitte werden mit einem rechtsbündigen, dunkelgrauen Seitenstreifen hervorgehoben (→ Abbildung 1-3). Details können dann den englischsprachigen Publikationen entnommen werden. Diese sind im Anhang A der Arbeit zu finden.

Dieses Unterkapitel wurde beim Wissenschaftsjournal {Journal-Name} als Teil der Technischen Notiz / des Fachartikels {Titel des Fachartikels} veröffentlicht.

{Auflistung der Kapitel}

<< Hier steht die verkürzte Fassung der Publikation bzw. relevanter Teile. Versuche werden beschrieben und ausgewählte Ergebnisse präsentiert. >>

**Abbildung 1-3.** Beispiel für die Markierung der Verweise auf die einzelnen Fachartikel bzw. auf spezifische Abschnitte innerhalb des Fachartikels.

## 2 Theorie I - Markierungsversuche und Parameterermittlung im wassergesättigten, porösen Medium

### 2.1 Beschreibung von Lockersedimenten als poröse Medien

#### 2.1.1 Betrachtetes System



**Abb. 2-1.** Lockersediment  
[eigenes Foto, 25.05.2016]

Unter einem porösen Medium wird ein Körper verstanden, welcher sich sowohl aus festen Bestandteilen (Porengerüst) als auch aus Hohlräumen (Poren) zusammensetzt. Im Falle eines natürlichen Lockersedimentes – entstanden durch die Verwitterung, Erosion und ggfs. Umlagerung älterer Gesteinsmaterialien (z.B. [BALKE ET AL. 2000](#), [GROTZINGER & JORDAN 2017](#)) – besteht das Porengerüst aus einer Vielzahl von Einzelkörnern variabler Größe, Form und chemischer Zusammensetzung (Beispiel „kiesig-schluffiger Sand“ in Abbildung 2-1). Hauptbestandteile sind zumeist Silikat-Verbindungen (insbesondere Quarz, aber auch Tonminerale und Feldspat); je nach Genese können aber auch weitere Verbindungen wie z.B. verschiedene Karbonate (z.B. Calcit, Dolomit) und Halogene (z.B. Halit) im Korngemisch enthalten sein bzw. dieses auch dominieren (z.B. [GROTZINGER & JORDAN 2017](#), [LUCKNER & SCHESTAKOW 1986](#)). Der Porenraum zwischen den einzelnen Körnern ist im natürlichen Medium mit einem oder mehreren Fluiden (z.B. Luft, Wasser, Schadstoffphasen) ausgefüllt (z.B. [KOLDITZ ET AL. 2012](#)). Der volumetrische Anteil des Porenraums ( $V_{\text{Poren}}$  [ $\text{L}^3$ ]) am Gesamtsystem ( $V_{\text{Gesamt}} = V_{\text{Poren}} + V_{\text{Porengerüst}}$  [ $\text{L}^3$ ]) wird – im Sinne eines statistischen Mittels über das betrachtete Volumen – als Gesamtporosität  $n$  [-] bezeichnet mit

$$n = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Gesamt}}} = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Poren}} + V_{\text{Porengerüst}}} \quad . \quad (2-1)$$

Soll eine Strömung zwischen zwei Kontrollpunkten/-ebenen im porösen Medium erfolgen, so ist dies nur unter der Voraussetzung möglich, dass zumindest ein kleiner Teil dieses Porenraums kontinuierlich miteinander verbunden ist ([BALKE ET AL. 2000](#)). Aufgrund der räumlich i.d.R. hohen Variabilität bezüglich Charakteristika der Einzelkörner sowie Mischungs- und Lagerungsverhältnissen kann das natürliche poröse Medium dabei nicht bis



ins letzte Detail erfasst werden. Es ist vielmehr gängiger Ansatz, mindestens ein „repräsentatives Elementarvolumen“ (REV) zu betrachten, um Fluidströmung und Stofftransport mathematisch zu beschreiben (z.B. [BEAR 1972](#), [KOLDITZ ET AL. 2012](#), [LUCKNER & SCHESTAKOW 1986](#)). Dies gilt auch für den zuvor definierten Wert der Gesamtporosität.

Diese Arbeit befasst sich nur mit dem vollständig wassergesättigten Bereich poröser Aquifere (gemäß [DIN 4049-3:1994](#) also den Porengrundwasserleitern) bzw. dessen Modellabbildungen auf Laborskala. Festgesteinsgrundwasserleiter werden nicht betrachtet.

### 2.1.2 Wasserströmung

Im REV sowie unter Annahme laminarer Bedingungen kann die Strömung in den Porengrundwasserleitern, d.h. aus Lockersedimenten bestehende und vollständig grundwassergesättigte Systeme, mithilfe des Gesetzes nach Henry P.G. Darcy (siehe u.a. [BROWN 2002](#), [DAGAN 1990](#), [BEAR 1972](#) und [GROTZINGER & JORDAN 2017](#)) beschrieben werden.

$$\vec{q} = -\mathbf{K} \times \nabla h = -\mathbf{K} \times \vec{i} \quad (2-2)$$

mit  $\vec{q}$  [ $\text{L T}^{-1}$ ] als Vektor des spezifischen Durchflusses (alternativ auch Darcy-Geschwindigkeit  $v_{\text{Darcy}}$ ),  $h$  [L] als hydraulischer Potentialhöhe sowie  $\nabla$  (Nabla) als Gradienten-Operator. Hierbei gilt die Konvention  $\nabla = \text{grad} = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)^T$  unter der Annahme eines dreidimensionalen (3-D) kartesischen Koordinatensystems mit den Raumrichtungen  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$ , jeweils [L]. Infolge der Reibung zwischen dem strömenden Fluid (hier: des Porenwassers) und dem Porengerüst (insbesondere der Porenkanalwandung) kommt es zur fortschreitenden Reduktion von  $h$  über die Fließstrecke:  $\nabla h$  entspricht hier dem Vektor des hydraulischen Gradienten, kurz  $\vec{i}$  [-].  $\mathbf{K}$  [ $\text{L T}^{-1}$ ] schließlich ist der symmetrische Tensor (2. Stufe) der geohydraulischen Leitfähigkeit. Im natürlichen Medium, d.h. unter anisotropen und heterogenen Bedingungen, ist  $\mathbf{K}$  sowohl richtungs- als auch ortsabhängig (z.B. [SPITZ & MORENO 1996](#)).  $\mathbf{K}$  besitzt daher  $3 \times 3$  Elemente der Form  $K_{x_i x_j}(x_1, x_2, x_3)$  [ $\text{L T}^{-1}$ ] mit  $i, j = 1 \dots 3$ . In der Praxis reduziert sich die Betrachtung der Anisotropie i.d.R. auf eine horizontale ( $K_h$  [ $\text{L T}^{-1}$ ]) und eine vertikale Komponente ( $K_v$  [ $\text{L T}^{-1}$ ]). Da  $\mathbf{K}$  sowohl die Eigenschaften des porösen Mediums sowie der strömenden Flüssigkeit (hier: Wasser) in sich vereint (z.B. [BALKE ET AL. 2000](#)), kann  $\mathbf{K}$  in Abhängigkeit der jeweils vorherrschenden Bedingungen variieren; es handelt sich also nicht um eine Konstante. Es gilt der Zusammenhang

$$K_{x_i x_j}(x_1, x_2, x_3) = \kappa_{x_i x_j}(x_1, x_2, x_3) \times g \times \rho_F(\vartheta, C) \times \eta_F(\vartheta, C)^{-1} \quad (2-3)$$

mit  $i, j = 1 \dots 3$

mit  $\kappa_{ij}(x_1, x_2, x_3)$  [ $\text{L}^2$ ] als Permeabilität des porösen Mediums,  $g$  [ $\text{L T}^{-2}$ ] als Konstante der Erdbeschleunigung (ca.  $9,81 \text{ m s}^{-2}$ ) sowie  $\rho_F$  [ $\text{M L}^{-3}$ ] und  $\eta_F$  [ $\text{M L}^{-1} \text{T}^{-1}$ ] als Dichte und dynamische Viskosität der strömenden Flüssigkeit. Sowohl  $\rho_F$  als auch  $\eta_F$  weisen für die meisten Flüssigkeiten eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$  [ $^\circ\text{C}$ ] und der Konzentration  $C$  [ $\text{M L}^{-3}$  |  $\text{N L}^{-3}$ ] eines oder mehrerer gelöster Stoffe auf (z.B. [LANGEVIN ET AL. 2008](#)). Dieser Zusammenhang ist bei temperaturabhängigen Versuchen ( $\rightarrow$  UK 8.3) zu beachten.

### 2.1.3 Konservative Stofftransportprozesse

Die mathematische Beschreibung des Transportes von gelösten (und partikulären) Stoffen im wassergesättigten, porösen Medium ist direkt an die vorherrschenden Strömungsbedingungen gebunden (z.B. [BALKE ET AL. 2000](#), [KÄSS 2004](#)). Entsprechend der Definitionen des Darcy-Gesetzes bezieht sich der Vektor  $\vec{q}$  auf die Gesamtfläche eines durchströmten Kontrollquerschnittes (Porenraum plus Porengerüst). Sowohl die Wasserströmung als auch der Stofftransport finden nur im Porenraum statt, d.h. die tatsächlich zur Verfügung stehende Fläche ist im Normalfall deutlich kleiner anzusetzen (z.B. [BALKE ET AL. 2000](#)). Aufgrund des Kontinuitätsgesetzes gilt dann der unmittelbare Zusammenhang

$$\vec{v}_a = \vec{q}/n_m \quad . \quad (2-4)$$

$\vec{v}_a$  [L T<sup>-1</sup>] ist der Vektor der Abstandsgeschwindigkeit und entspricht im REV der mittleren Geschwindigkeit der transportierten Stoffe zwischen zwei Kontrollpunkten aufgrund des advektiv-dispersiven Transportes. Unter Annahme eines rein konservativen Transportes ist dies äquivalent mit der mittleren Transportgeschwindigkeit der einzelnen Wassermoleküle.  $n_m$  [-] in Gleichung 2-4 ist die mobile Porosität, auch bekannt als strömungswirksamer, hydraulisch wirksamer bzw. Interpartikel-Porenraum (z.B. [DE SMEDT & WIERENGA 1979](#), [GROTZINGER & JORDAN 2017](#)).  $n_m$  ist Teil der Gesamtporosität  $n$  [-] mit

$$n = n_m + \sum_k n_{im,k} \quad . \quad (2-5)$$

$\sum_k n_{im,k}$  [-] wiederum entspricht der Summe der volumetrischen Anteile aller derjenigen Porenraumbereiche, welche nicht unmittelbar für den advektiv-dispersiven Transport zur Verfügung stehen (z.B. [LUCKNER & SCHESTAKOW 1986](#)). Hierzu zählen sowohl vollständig isolierte Poren als auch der Intrapartikelporenraum (insbesondere Risse in den einzelnen Sedimentkörnern) sowie deutlich strömungsreduzierte Bereiche zwischen den Körnern (z.B. [BEAR & VERRUIJT 1987](#)). Insofern der Beitrag immobilisierter Porenraumbereiche und reaktiver Prozesse am Gesamttransportgeschehen vernachlässigbar klein ist, so kann die folgende Transportgleichung (Advektions-Dispersions-Gleichung, ADE) zur mathematischen Beschreibung der Masseströme  $J$  [M T<sup>-3</sup>] herangezogen werden (z.B. [ZHENG & WANG 1999](#)):

$$\underbrace{n_m \times \frac{\partial(C_{m,k})}{\partial t}}_{\text{Konzentrations-änderung}} = \underbrace{n_m \times \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \mathbf{D}_k \times \frac{\partial C_{m,k}}{\partial x_j} \right)}_{\substack{\text{mech. Dispers. +} \\ \text{Porendiffusion} \rightarrow \nabla(J_{\text{Mech}} + J_{\text{Diff}})}} - \underbrace{n_m \times \frac{\partial}{\partial x_i} (v_{a,i} \times C_{m,k})}_{\text{Advektion} \rightarrow \nabla J_{\text{Adv}}} + \underbrace{q_s \times C_{m,k}^s}_{\substack{\text{Quelle +} \\ \text{Senke} \rightarrow \sigma_{qs}}} \quad (2-6)$$

$C_{m,k}$  [M L<sup>-3</sup> | N L<sup>-3</sup>] entspricht der Massen-/Stoffmengenkonzentration der gelösten Spezies  $k$  im hydraulisch aktiven Porenraumbereich und  $C_{m,k}^s$  [M L<sup>-3</sup> | N L<sup>-3</sup>] der Konzentration eines möglichen Quell- bzw. Senken-Terms  $q_s$  [L<sup>3</sup> T<sup>-1</sup> L<sup>-3</sup>], z.B. in Form einer Tracerzugabe.  $t$  [T] ist die Transportzeit und  $\mathbf{D}_k$  [L<sup>2</sup> T<sup>-1</sup>] ist der Tensor der hydrodynamischen Dispersion.  $\mathbf{D}_k$  ergibt sich additiv aus der mechanischen Dispersion  $\mathbf{D}_{\text{mech}}$  [L<sup>2</sup> T<sup>-1</sup>] und der Spezies-spezifischen Porendiffusion  $\mathbf{D}_{p,k}$  [L<sup>2</sup> T<sup>-1</sup>] (z.B. [FETTER 1999](#)). Die  $\mathbf{D}_{\text{mech}}$ -Elemente set-

zen sich wiederum anteilig aus je drei Komponenten zusammen (z.B. [BEAR 1972](#), [ZHENG & WANG 1999](#), Details in Anhang B): aus (i) longitudinaler Dispersion  $D_L$  [ $L^2 T^{-1}$ ] sowie (ii) und transversal-horizontaler und (iii) -vertikaler Dispersion  $D_{TH}$  und  $D_{TV}$  [ $L^2 T^{-1}$ ]. Die longitudinale Dispersion entsteht infolge variabler Transportgeschwindigkeiten in Richtung des Strömungsvektors (z.B. [DELGADO 2006](#)), während die transversalen Anteile auf die korngerüstbedingte Ablenkung orthogonal zur Strömung (z.B. [BURNETT & FRIND 1987](#), [LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#)) zurückzuführen sind. Es besteht eine lineare Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit  $v_{x_i}$  in Betrachtungsrichtung und den jeweiligen sedimentspezifischen Dispersionslängen (entsprechend  $\alpha_L$ ,  $\alpha_{TH}$  und  $\alpha_{TV}$  [L]); die transversalen Anteile sind hier in aller Regel sehr klein ([OLSSON & GRATHWOHL 2007](#)). Im Gegensatz zu  $D_{mech}$  wird die diffusive Komponente  $D_{p,k}$  für die Betrachtung poröser Systeme i.d.R. als unabhängig von der Transportgeschwindigkeit und als weitestgehend isotrop angesehen (z.B. [BEAR 1972](#)). Bedingt durch die Gewundenheit des Porennetzwerkes (Tortuosität) ist  $D_{p,k}$  i.d.R. deutlich kleiner als der zugrundeliegende molekulare (auch: aquatisch) Diffusionskoeffizient  $D_{m,k}$  [ $L^2 T^{-1}$ ]; es besteht eine annähernd direkte Proportionalität ( $D_{p,k} \sim D_{m,k} \times 1/\varepsilon$  mit  $\varepsilon$  [-] als Tortuositätsfaktor; z.B. [PARKHURST & APPELO 2013](#)).  $D_{m,k}$  kann in Abhängigkeit der experimentellen Randbedingungen ( $\rightarrow$  Viskosität und Temperatur der Flüssigkeit) und des verwendeten Tracers ( $\rightarrow$  Molekülgröße) z.T. deutlich variieren (siehe auch UK 8.3).

#### 2.1.4 Reaktive Stofftransportprozesse und Nichtgleichgewichtssysteme

Gleichung (2-6) beschreibt den Idealfall eines rein advektiv-dispersiven Transportes ohne reaktive Komponenten. Tragen chemisch, biologisch und / oder physikalisch bedingte Prozesse hingegen zu den Konzentrationsveränderungen bei, so erweitert sich diese Grundgleichung durch entsprechende Reaktionsterme (nach [ZHENG & WANG 1999](#)) zu

$$n_m \times \frac{\partial(c_{m,k})}{\partial t} = n_m \times \nabla(J_{Mech} + J_{Diff}) - n_m \times \nabla J_{Adv} + \sigma_{qs} + \sum_z r_{reac,m,z,k} \quad (2-7)$$

$\sum_z r_{reac,m,z,k}$  [ $M L^{-3} T^{-1}$  |  $N L^{-3} T^{-1}$ ] ist hierbei die Summe über alle für die betrachtete Stoffspezies  $k$  relevanten chemischen, biologischen und / oder physikalischen Reaktionsterme im mobilen Porenraumbereich. Im Falle eines Tracers sollte dieser Term idealerweise von vernachlässigbarer Größenordnung sein. Ausnahmen stellen Versuche mit absichtlich reaktiven Tracern dar, bei welchen das Reaktionsvermögen des Sediments gezielt untersucht werden soll (siehe z.B. [PTAK ET AL. 2004](#)). Im Fall eines gering mineralisierten Niederschlagswassers sind u.a. Lösungsprozesse zu erwarten ( $\rightarrow$  Mineralisierung). Die Gleichungen 2-6 und 2-7 stellen gute Näherungen zur Abbildung der meisten Transportprozesse in den meisten porösen Medien dar; dies schließt den Transport gelöst vorliegender Tracer mit ein. Im Verlaufe der letzten Dekaden wurden zahlreiche Erweiterungen für diese Gleichung entwickelt (z.B. [HUNT ET AL. 2014](#)), um auch komplexere Systeme z.B. mit Nichtgleichgewichtsreaktionen abbilden zu können (siehe [VAN GENUCHTEN & ALVES 1982](#)).

Eine Betrachtungsvariante bezieht z.B. Teile der immobilisierten Bereiche des Porenraums





### 2.2.1 Überblick über die Tracer-Hauptgruppen und Versuchsmethoden

In der hydrogeologischen Markierungstechnik werden zwei Hauptgruppen von Tracern unterschieden: Umwelttracer und künstliche Tracer (z.B. [KÄSS 2004](#)). Bei der Gruppe der Umwelttracer werden im Wasserregime natürlich (oder zivilisatorisch bedingt) vorliegende Inhaltsstoffe sowie Eigenschaften erfasst ([KÄSS 2004](#), [LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#)) und ausgewertet, ohne dass eine vorige absichtliche Systemveränderung durch die Anwenderin bzw. den Anwender erfolgt ist (z.B. als Teil eines Experiments). Neben der Erfassung verschiedenster Stoffkonzentrationen und der Messung von Temperaturen ([DAVIS ET AL. 1980](#), [ANDERSON 2005](#), [KÄSS 2004](#)) nimmt die Analyse der stabilen Wasserisotope eine bedeutende Rolle unter den Umwelttracern ein ([GEYH ET AL. 2000](#), [KÄSS 2004](#), [LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#)).

Im Falle der angewandten (bzw. künstlichen) Markierungstechnik werden gezielt künstliche Anomalien im Grundwasser erzeugt – zum Beispiel durch die Zugabe einer bzw. mehrerer chemischer Substanzen ([LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#)) oder durch die direkte Veränderung der Eigenschaften des Eingabewassers wie z.B. der Wassertemperatur ([MA ET AL. 2012](#), [WAGNER ET AL. 2014](#)) oder der Isotopensignatur (z.B. [BECKER & COPLEN 2001](#), siehe auch UK 3.3.2). Der Transport des Tracers im Untergrund kann unter zwei hydraulischen Regimen stattfinden (siehe z.B. [PTAK ET AL. 2004](#)): zum einen ohne Beeinflussung der natürlichen Strömungsbedingungen in Nachfolge der Eingabe („Natural Gradient Tracer Test“, kurz NGTT), zum anderen unter längerer bzw. dauerhafter absichtlicher Veränderung des Fließregimes („Forced Gradient Tracer Test“, kurz FGTT).

Der NGTT (Beispiele: [LEBLANC ET AL. 1991](#), [VEREecken ET AL. 2000](#), [HERFORT & PTAK 2002](#), [MACKAY ET AL. 1986](#)) zeichnet sich u.a. dadurch aus, dass die aus den Observationsdaten extrahierten Informationen die natürlichen Bedingungen an einem Standort am besten wiedergeben; allerdings können zeitliche Schwankungen bei den Versuchsbedingungen (z.B. Strömungsrichtung) eine zusätzliche Unsicherheit erzeugen ([PTAK ET AL. 2004](#), [KÄSS 2004](#)), besonders in der Nähe von Oberflächengewässern, bei langen Versuchszeiten infolge geringer Fließgeschwindigkeiten und bei grobmaschigen Monitoring-Netzwerken.

Die Veränderung des Fließregimes beim FGTT kann z.B. durch gezielte Entnahmen und / oder Eingaben von Wasser aus/in einen oder mehrere Brunnen geschehen ([PTAK ET AL. 2004](#)). Die Methodik hierfür ist variabel und Kombinationen verschiedener Ansätze sind möglich ([PTAK ET AL. 2004](#), [LUCKNER ET AL. 1987](#), [DVGW 2005](#)): FGTTs können u.a. im konvergenten Strömungsfeld (z.B. Förder(brunnen)test; Beispiele: [CHEN ET AL. 1999](#), [PTAK & KLEINER 1998](#), [GUTIÉRREZ ET AL. 1997](#)), im divergenten Strömungsfeld (z.B. Infiltrations(brunnen)test; Beispiel: [SEAMAN ET AL. 2007](#)), im symmetrischen oder asymmetrischen Dipol-Strömungsfeld (z.B. Zwei- sowie Multibrunnentests („inter well tests“); Beispiele: [NELSON & BRUSSEAU 1996](#), [HARTOG ET AL. 2010](#)) und im wechselnd divergent-konvergenten Strömungsfeld (z.B. Push-Pull-Tests mit und ohne Drift-Phase; Beispiele: [ISTOK ET AL. 1997](#), [HAGGERTY ET AL. 1998](#), [DAVIS ET AL. 2002](#)) stattfinden.

## 2.2.2 Anforderungen an Tracer und gängige Substanzen bzw. Eigenschaften

Allgemein gilt: Der Tracer sollte gegenüber seiner Umgebung sowohl physikalisch als auch biologisch und chemisch inert sein, darf also weder mit der festen Materie (Korngerüst) noch mit den Fluiden im Porenraum (z.B. dem Grundwasser) reagieren – der Reaktionsterm in den Gleichungen 2-7 bis 2-9 sollte also vernachlässigbar klein sein. Diese primäre Anforderung ist zumindest für die gesamte Dauer der Durchführung des jeweiligen Versuchsdurchganges zu gewährleisten (z.B. [KÄSS 2004](#), [DAVIS ET AL. 1980](#), [BEAR 1972](#), [PTAK ET AL. 2004](#)). Außerdem darf der Tracer das zu untersuchende System, im vorliegenden Fall also das Grundwasser, nicht in dessen Eigenschaften, wie z.B. Viskosität und Dichte, verändern ([BEAR 1972](#), [DAVIS ET AL. 1980](#)). Dennoch muss der Tracer von diesem klar zu unterscheiden sein. Darüber hinaus sind auch geringe Kosten, leichte und direkte Anwendbarkeit und (weitestgehende) Freiheit von toxischen, kanzerogenen, mutagenen oder anderweitig gesundheitsschädlichen Komponenten von Interesse (z.B. [KÄSS 2004](#)).

Tabelle 2-1 (Teil 1 und Teil 2) gibt einen (nicht erschöpfenden) Überblick über gängige Tracersubstanzen, welche in der Hydro(geo)logie Anwendung finden.

**Tabelle 2-1 | Teil 1.** Ausgewählte Umwelttracer (UT) und künstliche Tracer (KT). Erstellt in Anlehnung an [LEIBUNDGUT ET AL. \(2009\)](#) mit mehreren Veränderungen und Erweiterungen; diese u.a. basierend auf [FLURY & WEI \(2003\)](#), [PTAK ET AL. \(2004\)](#), [KÄSS \(2004\)](#) sowie [DAVIS ET AL. \(1980\)](#). Die fettmarkierten Tracer finden in dieser Arbeit Anwendung.

Gruppe	UT	KT	Beispiele	Kommentar zur Anwendung
stabile Isotope	X	(X)	<b>Deuterium, Sauerstoff-18</b> , Kohlenstoff-13, Stickstoff-15, Schwefel-34	wenn künstliche Anwendung in der Praxis, dann i.d.R. nur über angereichertes Deuteriumoxid <sup>1</sup>
radioaktive Isotope	X	(X)	Tritium, Helium-3, Krypton-85, Chrom-51, Kobalt-60, Bromid-82	i.d.R. erhebliche rechtliche Einschränkungen bei künstlicher Nutzung von Radionukliden <sup>2</sup>
physiko-chemische Parameter	X	X	<b>Temperatur, elektrische Leitfähigkeit (EC)</b>	EC: oftmals Verwendung als Proxy-Parameter anstelle oder ergänzend zu Konzentrationsbestimmungen
Farbstoffe, nicht-fluoreszierend		X	Brilliantblau (FCF), Kongorot, Malachitgrün, Methylviolett, Auramin, diverse Fuchsine	Hauptvertreter: Brilliantblau; primär für Sichtbarmachung von Fließpfaden in der oberflächennahen Bodenzone
Farbstoffe, fluoreszierend		X	<b>Uranin</b> , Eosin, Naphthionat, Pyranin, Sulphorhodamine-B	Hauptvertreter: Uranin; niedrigere Konzentrationen bestimmbar im Vergleich zu nicht-fluoreszierenden Farbstoffen; abhängig von pH-Wert
optische Aufheller		X	Tinopal, Uvitex, Leucophor	Erfassung kann analog der fluoreszierenden Farbstoffe erfolgen
Anionen und Kationen von Salzen	(X)	X	<b>Natriumchlorid/-bromid, Kaliumchlorid/-bromid</b> , Lithiumchlorid, Kaliumiodid	Hauptvertreter: Anionen von Natriumchlorid und Kaliumbromid

<sup>1</sup> siehe Kapitel 3.3 für mehr Details, <sup>2</sup> siehe entsprechende Hinweise z.B. in [PTAK ET AL. \(2004\)](#) oder [DAVIS ET AL. \(1980\)](#)

**Tabelle 2-1 | Teil 2.** Fortsetzung der Tabelle von der vorigen Seite.

Gruppe	UT	KT	Beispiele	Kommentar zur Anwendung
Partikuläre Stoffe		X	Mikrosphären, Sporen, Phagen, DNA-kodierte Moleküle, Geobomben	Hauptanwendungsgebiet sind Karstgrundwasserleiter
Zivilisatorische und weitere Tracer		divers	perfluorierte Kohlenwasserstoffe, Edelgase und Gastracer (z.B. SF <sub>6</sub> ), Schwermetalle, Phosphate	-

DNA ... Desoxyribonukleinsäure SF<sub>6</sub>... chemische Formel für Schwefelhexafluorid

Die Gesamtheit der zuvor genannten Anforderungen erfüllt keine der gelisteten Tracer-Gruppen (z.B. [DAVIS ET AL. 1980](#), [KÄSS 2004](#), [PTAK ET AL. 2004](#)). Obwohl z.T. sehr rege in Wissenschaft und Praxis eingesetzt, können die meisten dieser Tracer unter ungünstigen Versuchsbedingungen (z.B. chemisches Milieu) reaktiven Prozessen verstärkt ausgesetzt sein (→ Beispiele in Abbildung 2-2), wenn die Tracer mit dem natürlichen Untergrundmaterial und / oder dem Grundwasser in Kontakt kommen (z.B. [KÄSS 2004](#), [DAVIS ET AL. 1980](#)).

### 2.2.3 Besonderheiten bezüglich der Eingabe von Tracern

Weitestgehend unabhängig von der angewandten Methode (NGTT oder FGTT) kann der oder die Tracer auf verschiedene Art und Weise eingegeben werden (u.a. [PTAK ET AL. 2004](#), [DVGW 2005](#), [LUCKNER & SCHESTAKOW 1986](#)): als zeitlich sehr kurzer, aber zugleich sehr hoch konzentrierter Impuls (in Annäherung an einen Dirac-Impuls), als de-facto kontinuierliche Eingabe (Stufenfunktion), als zeitlich begrenzte Eingabe, als Serie mehrerer zeitlich jeweils begrenzter Eingaben (z.B. Rechteckschwingung) oder aber als eigens definierte Funktion nahezu beliebiger Form.

Bezüglich der Gesamteingabemasse ist ein Kompromiss zwischen der für die Umwelt verträglichen Menge und der zur Erzeugung eines am Monitoring-Ort eindeutig erfassbaren Signals (d.h. Signalstärke >> Detektionslimit!) notwendigen Menge anzustreben ([LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#), [DAVIS ET AL. 1980](#), [LEIBUNDGUT & WERNLI 1982](#)). Je nach Aquifer-Eigenschaften kann sich die Verdünnung des Tracers zwischen Eingabe und Erfassung über mehrere Größenordnungen erstrecken (10-fach bei Kurzzeitversuchen über kurze Strecken bis zu 10.000-fach (und mehr) bei großskaligen Versuchen; [DAVIS ET AL. 1980](#)). Die Eigenschaften des Tracers, der Einfluss des Tracers auf das zu untersuchende System, rechtliche und ästhetische Anforderungen sowie die verfügbare Messtechnik sind weitere Einflussfaktoren ([LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#), [KÄSS 2004](#)). Gleichung (2-10) ermöglicht als Faustformel eine erste Abschätzung ([LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#)) der notwendigen Tracer-Masse mit

$$M_{Tracer} \approx (10 \dots 20) \times C_B \times V_{Wasserkörper} \quad (2-10)$$

$M_{Tracer}$  [M] ist hierbei die erforderliche Tracer-Masse, welche dem Produkt der mittleren Tracer-Konzentration  $\bar{C}_{Tracer}$  im Eingabewasser [M L<sup>-3</sup>] und dessen Volumen  $V_{Tracer}$  [L<sup>3</sup>] gleichgesetzt werden kann.  $C_B$  [M L<sup>-3</sup>] ist die Messmethoden- und Tracer-spezifische

Bestimmungsgrenze.  $V_{\text{Wasserkörper}}$  [L<sup>3</sup>] entspricht dem überschlägigen Volumen des effektiv zu untersuchenden Wasserkörpers zwischen Eingabe und Erfassung. Weiterführende Abschätzformeln u.a. für Spezialfälle sind in [LEIBUNDGUT ET AL. \(2009\)](#) gelistet.

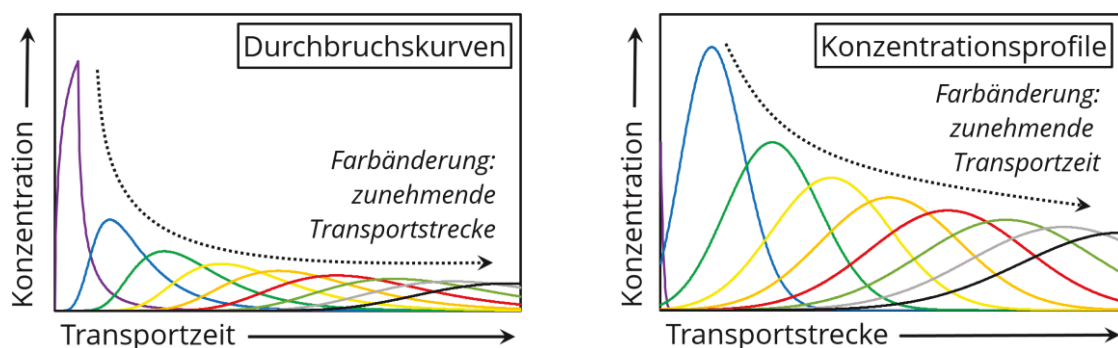
Speziell im Fall der im übergeordneten Forschungsprojekt propagierten Verwendung von Niederschlagswässern als kontrollierte Tracer ist zu beachten, dass die Auslenkung der Stabilisotopensignatur zum Hintergrund einer natürlichen Begrenzung unterliegt (→ Kapitel 3 und 5); eine Eingabe als Dirac-Impuls ist prinzipbedingt nicht möglich. Ebenso ist die Isotopensignatur (als Quasi-Ersatz für die Tracer-Konzentration) an das Niederschlagswasser gebunden und bildet gemeinsam mit der Wassereingabemenge indirekt die Tracer-Masse ab. Eine absichtliche Verringerung der Auslenkung kann über eine Mischung mit Hintergrundwasser erreicht werden; eine Verstärkung ist ohne Zuhilfenahme ergänzender Chemikalien (z.B. Deuteriumoxid → Kapitel 3.3) als sehr schwierig einzustufen.

Weitere Anforderungen insbesondere bezüglich der Auswahl und technischen Beschaffenheit der Eingabe- und Entnahmepunkte, der Verfahren zur Probenahme inkl. der Planung von Probenahme-Zyklen können u.a. in [KÄSS \(2004\)](#), [LEIBUNDGUT ET AL. \(2009\)](#) sowie [DVGW \(2005\)](#) nachgeschlagen werden. Vor der Durchführung von Tracer-Experimenten ist stets die Genehmigung bei entsprechenden behördlichen Einrichtungen einzuholen ([LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#), [KÄSS 2004](#)), welche je nach Staat und Region variieren können (z.B. untere Wasserbehörden). Die Genehmigung der Nutzung von neuartigen Tracersubstanzen ist nicht selten mit erheblichem, behördlichen Zusatzaufwand (z.B. [PTAK ET AL. 2004](#)) verbunden. Dies ist auch bei Niederschlagswässern zu beachten.

## 2.3 Parameterermittlung anhand von Observationsdaten aus Markierungsversuchen

### 2.3.1 Verfahrensgruppen und gängige Modellsysteme

Insofern korrekt geplant und durchgeführt, können Markierungsversuche eine Vielzahl an wertvollen Observationsdaten liefern (z.B. [PTAK ET AL. 2004](#)) - zumeist direkt in Form von Durchbruchkurven und Konzentrationsprofilen (→ Abbildung 2-3).



**Abbildung 2-3.** Beispiele für Durchbruchkurven bei jeweils variablen Transportstrecken und Konzentrationsprofile bei jeweils variablen Transportzeiten, basierend auf einem ADE-Modell. Das Modellsetup (Quasi-Dirac-Impuls) inklusive betrachteter Transportzeiten und -strecken ist jeweils identisch. Farbverlauf: Transportstrecke bzw. -zeit sind nahezu Null = violett→blau→grün→gelb→orange→rot→grasgrün→grau→schwarz = hohe Werte für Transportstrecke bzw. -zeit.



Insofern die verfügbare Datenbasis groß genug ist, ist auch die Ermittlung statistischer Verteilungen (Momente inklusive zugehöriger statistischer Parameter) für einen Standort möglich (z.B. [PTAK ET AL. 2004](#)). Die Extraktion der für die Strömungs- und Transportgleichungen (→ UK 2.1) notwendigen hydraulischen und Transportparameter (und damit letztlich die Schaffung der eigentlichen Grundlage für spätere Transportprognosen) kann direkt oder indirekt erfolgen (z.B. [BEIMS 1980](#), [NITSCHKE 1981](#)). Die verwendete Tracer-Methodik hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Art, den Umfang sowie die Qualität der ermittelbaren Parameter: die Ermittlung der Porenraumverteilung (→ Gleichung 2-8 und 2-9) erfordert z.B. eine genau definierte künstliche Tracer-Eingabe ([LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#)).

Direkte Verfahren greifen Informationen unmittelbar bzw. nach geringfügigen Umwandlungen aus den Durchbruchkurven und Konzentrationsprofilen ab (z.B. [LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#), [NITSCHKE 1981](#)). Zu diesen grafisch-analytischen Parameteridentifikationsverfahren zählen u.a. die Methoden nach [KREFT & ZUBER \(1978\)](#) zur Bestimmung zeitlicher (z.B. [SHOOK & FORSMAN 2005](#), [POLLOCK & CIRPKA 2008](#), [RUBIN 1991](#)) und räumlicher Momente von Tracer-Kurven(scharen) (z.B. [RUBIN 1991](#), [DAGAN 1990](#)), diverse Typkurvenverfahren sowie Summenkurvenverfahren auf Basis der Tracer-Wiedergewinnung (nach [FRIED & COMBARNOUS 1971](#), siehe auch [KÄSS 2004](#), [LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#) sowie [NITSCHKE 1981](#)). Die weitaus öfter angewandten indirekten Verfahren basieren hingegen auf der Lösung des „inversen Problems“, d.h. der zumeist iterativen Anpassung von Simulations- an Observationsdaten unter Zuhilfenahme (semi)analytischer und numerischer Modellsysteme (z.B. [LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#), [FETTER 1999](#), [ISTOK 1989](#)) zur Ermittlung realistischer Parameterkombinationen.

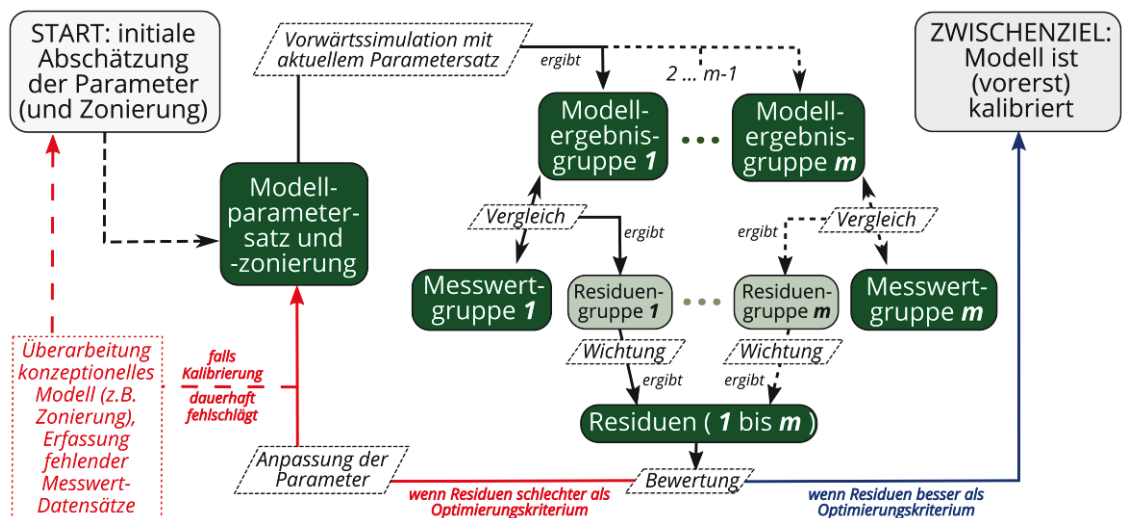
(Semi)analytische Modelle bieten (zumeist geschlossene) Lösungen für die partiellen Differentialgleichungen (u.a. die Transportgleichungen 2-6 bis 2-9) – i.d.R. basierend auf einer z.T. mehrstufigen Umformung ebendieser unter Annahme bestimmter Kombinationen aus hypothetischen und z.T. sehr restriktiven Randbedingungen und Materialeigenschaften (z.B. [TORIDE ET AL. 1993](#), [LUCKNER ET AL. 1987](#), [WEXLER 1992](#), [BRUGGEMAN 1999](#), [VAN GENUCHTEN & ALVES 1982](#), und darin genannte Referenzen). Hauptanwendungsgebiet dieser Gleichungen sind kontrollierte Laborskala-Experimente mit möglichst homogenen und isotropen Eigenschaften ([ISTOK 1989](#), [SPITZ & MORENO 1996](#)). Zu den vermutlich bekanntesten Vertretern auf dem Gebiet der Tracerversuchsauswertung zählen CXTFIT ([TORIDE ET AL. 1995](#)) sowie das Studio of Analytical Models (kurz STANMOD; [ŠIMŮNEK ET AL. 1999](#)).

Im Unterschied zu den analytischen Modellen approximieren numerische Verfahren des Gesamtproblem zeitlich und / oder räumlich anhand einer Vielzahl von aneinandergekoppelten Einzellösungen, welche mathematisch wiederum auf den physikalisch/chemisch/biologisch begründeten Grundgleichungen basieren (z.B. [ISTOK 1989](#), [BEAR & VERRUIJT 1987](#), [WISOTZKY 2011](#)). Numerische Modelle sind für einfache und komplexe Systeme auf Labor- und Feldskala gleichermaßen anwendbar, durchgängig algorithmierbar ([BUSCH ET AL. 1993](#)) und stellen im Allgemeinen keine besonderen Restriktionen bezüglich Rand-, Initialbedingungen und Materialeigenschaften auf ([WISOTZKY 2011](#), [SPITZ & MORENO 1996](#)).

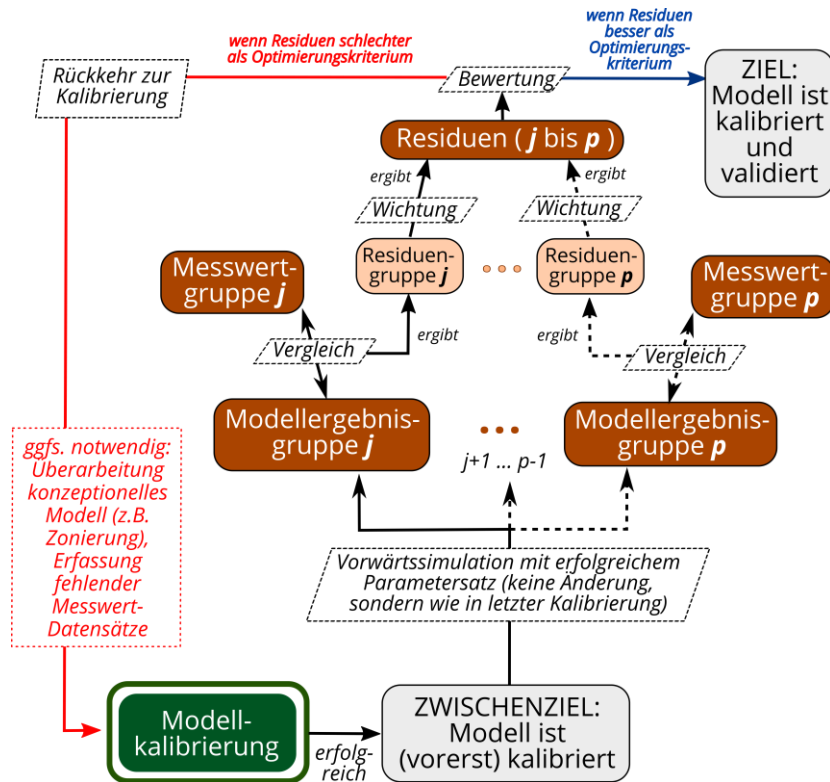
Besonders bei der Simulation von Transportprozessen inklusive der Abbildung von Markierungsversuchen mit inerten und / oder reaktiven Tracern wird jedoch eine gewisse Erfahrung benötigt, um damit rechentechnisch bedingte Phänomene wie z.B. numerische Dispersion und Oszillationen nicht fehlzuinterpretieren (z.B. [ISTOK 1989](#), [JAVENDEL ET AL. 1984](#)). Gängige Transportmodelle basieren u.a. auf den Verfahren der Finiten Differenzen (FD) sowie der Finiten Elemente (FE), der Charakteristiken-Methode und dem Random-Walk-Verfahren (z.B. [ISTOK 1989](#), [JAVENDEL ET AL. 1984](#), [LEGE ET AL. 1996](#), [RAUSCH ET AL. 2002](#)). Die Liste verfügbarer numerischer Modelle ist lang (siehe z.B. Review von [STEEFEL ET AL. 2015](#)). Im Ingenieurbereich haben sich insbesondere auf dem Strömungsmodell MODFLOW (z.B. [HUGHES ET AL. 2017](#), [HARBAUGH 2005](#)) aufsetzende Transportsimulatoren wie z.B. MT3D-MS, MT3D-USGS ([BEDEKAR ET AL. 2016](#)), PHT3D ([PROMMER & POST 2010](#)) und SEAWAT ([LANGEVIN 2008](#)) sowie die Systeme FEFLOW (z.B. [DIERSCH 2014](#)) und HYDRUS (z.B. [ŠIMŮNEK ET AL. 2016](#)) durchgesetzt. Besonders im wissenschaftlichen Bereich kommen zusätzlich Systeme wie OPENGEOSSYS ([KOLDITZ ET AL. 2012](#)) mit umfangreichen Möglichkeiten der kombinierten Einbeziehung thermisch-hydraulisch-mechanisch-chemischer (THMC)-Prozesse zum Einsatz.

### 2.3.2 Schema zur Parameterermittlung

Zur Extraktion der Transportparameter aus den Beobachtungsdaten mittels Inversmodellierung erfolgt durch iterative Anpassung der Modellergebnisse an Beobachtungsdaten (Beispiel: 1-D-Transportsimulation vs. Messdaten eines Säulendurchströmungsversuches). Die Parameteranpassung erfolgt in zwei Hauptschritten: I. Kalibrierung, II. Validierung; wie dargestellt in den folgenden Schemata (→ Abbildungen 2-4 und 2-5).



**Abbildung 2-4.** Prozess der Modellkalibrierung; dieser Prozess kann automatisiert unter Verwendung von computergestützten Optimierungsalgorithmen (z.B. PEST, [DOHERTY & HUNT 2010](#), [DOHERTY 2015](#)) erfolgen. Die Gruppen 1 (obligatorisch) bis m (optional) stellen jeweils verschiedene Teilmengen der verfügbaren Messwerte und deren zugehörige Gegenstücke im Modellsystem dar, z.B. Wasserstände, Temperaturen oder Stoffkonzentrationen (jeweils gemessene vs. simulierte Werte). Hinweis: Die Gesamtheit der Teilmengen 1 bis m sollte stets kleiner sein als die Gesamtmenge aller für die Anpassung verfügbaren Datengruppen, um eine spätere Validierung zu ermöglichen. [Grafik erstellt in Anlehnung an unveröffentlichtes Vorlesungsmaterial von [LIEDL ET AL. \(2019\)](#)]



**Abbildung 2-5.** Prozess der Validierung / Gegenprüfung des Modells als Folge einer erfolgreichen Kalibrierung. Die Gruppen  $j$  (obligatorisch) bis  $p$  (optional) stellen analog Abbildung 2-4 verschiedene Teilmengen der verfügbaren Messwerte und deren zugehörige Gegenstücke im Modellsystem dar (jedoch exklusive der vorigen Teilmengen  $1$  bis  $m$ ). [Grafik erstellt in Anlehnung an unveröffentlichtes Vorlesungsmaterial von [LIEDL ET AL. \(2019\)](#)]

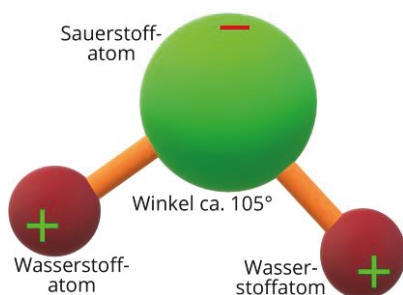
In der vorliegenden Arbeit wird eine Kombination der Modell- und Optimierungsansätze in Abhängigkeit der Versuchsrandbedingungen verwendet. Feldskala-Anwendungen wurden i.d.R. mittels numerischer Verfahren in Kombination mit der Optimierungsoftware PEST ([DOHERTY & HUNT 2010](#), [DOHERTY 2015](#)) ausgewertet; konservative Laborversuche auf 1-D-Skala z.T. analytisch. Weitere Details zu den verwendeten Optimierungsalgorithmen werden in Kapitel 4 (sowie in den jeweiligen Fachartikeln) vorgestellt. Die Gruppierung der Messdaten in die Teilmengen (wie in den Abbildungen 2-4 und 2-5 beschrieben) erfolgte in dieser Arbeit anhand der verschiedenen untersuchten Tracersubstanzen (siehe ebenfalls Kapitel 4). Die Wichtung der einzelnen Residuen-Gruppen wiederum orientiert sich an Messgenauigkeit und der verfügbaren Amplitude zwischen Hintergrund und der jeweils erzeugten Anomalie.



## 3 Theorie II - Die stabilen Isotope des Wassermoleküls und ihre Nutzung

### 3.1 Definitionen, Konventionen und Unsicherheiten

#### 3.1.1 Isotope des Wasser- und Sauerstoffs



**Abbildung 3-1.** Wassermolekül (Ladungsdipol). [Eigene Grafik]

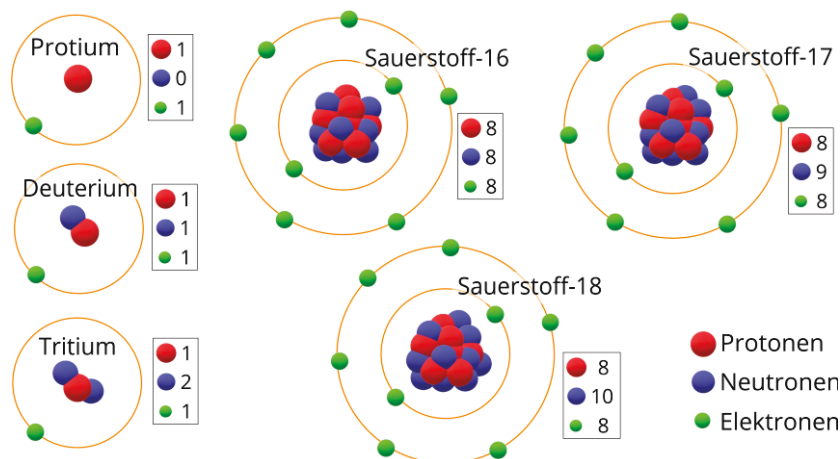
Wie direkt aus der Summenformel „H<sub>2</sub>O“ ersichtlich, setzt sich das Wassermolekül aus zwei Wasserstoffatomen (H) und einem Sauerstoffatom (O) zusammen; es bildet einen Dipol. Während die Anzahl der Protonen (positiv geladene Nukleonen mit einer Masse von ca. einer atomarer Masseinheit (*amu*) bzw.  $1,6605655 \times 10^{-27}$  kg) im Nukleus (Atomkern) für ein gegebenes chemisches Element stets gleich ist, kann die Anzahl der Neutronen (neutral geladene Nukleonen, ebenfalls mit einer Masse von ca. 1 *amu*) über eine vergleichsweise große Bandbreite variieren (z.B. [GROTZINGER & JORDAN 2017](#)). Die unterschiedlichen Neutronenzahlen führen letztlich zu verschiedenen möglichen Atomkernmassen für ein chemisches Element gleicher Ordnungszahl im Periodensystem der Elemente (kurz: PSE). Diese Variationen werden als Isotope (Singular: Isotop) bezeichnet (z.B. [GROTZINGER & JORDAN 2017](#), [MOOK & DE VRIES 2001](#)). Der Begriff, etabliert von Frederick Soddy, setzt sich aus den altgriechischen Wörtern für „gleich/derselbe“ (isos [ἴσος]) und „Ort“ bzw. „Stelle“ (tópos [τόπος]) zusammen (z.B. [MOOK & DE VRIES 2001](#), [CLARK & FRITZ 1997](#)). Für die Bezeichnung der Isotope gilt die Notation gemäß IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

$${}^A_Z E^k_N \quad (3-1)$$

mit *E* als Elementsymbol (z.B. ‚H‘ für Wasserstoff und ‚O‘ für Sauerstoff), *Z* als Ordnungszahl im PSE, welche der Kernladung und somit der Anzahl an Protonen im Kern entspricht, *N* als Neutronenzahl und *A* als Massenzahl mit  $A = N + Z$ , angegeben in *amu*). Die Gesamtladungszahl *k* ergibt sich aus der Differenz  $Z - e$ , wobei *e* für die Anzahl der Elektronen (negativ geladenes Elementarteilchen mit vernachlässigbar geringer Masse) steht ([GROTZINGER & JORDAN 2017](#)). Eine vereinfachte Schreibweise blendet sowohl die Kernladung als auch die Neutronenzahl aus:  ${}^A E^k$ . Ist die Anzahl an Protonen und Elektronen gleich (neutrale Gesamtladung), so vereinfacht sich der Ausdruck weiter zu  ${}^A E$ .

Isotope von leichten Elementen – hierzu zählen auch Wasser- und Sauerstoff – mit annähernd identischer Anzahl an Protonen und Neutronen (Verhältnis  $Z : N \approx 1:1$ ) gelten als stabil. Unterscheidet sich die Anzahl nur unwesentlich (z.B. ein leichter Neutronenüberschuss), so können diese Isotope ebenfalls stabil sein; i.d.R. ist die Formationswahrscheinlichkeit aber deutlich geringer (z.B. [MOOK & DE VRIES 2001](#), [CLARK & FRITZ 1997](#)). Deutlich asymmetrische Isotope neigen hingegen zur Instabilität, d.h. es findet radioaktiver Zerfall in Tochter-Elemente statt – unter Abgabe von Alpha-/Beta- sowie Gamma-Strahlung (z.B. [CLARK & FRITZ 1997](#), [MOOK & DE VRIES 2001](#)).

Für Wasserstoff sind bisher 7 mögliche Isotope bekannt, beginnend von  $^1\text{H}$  (Protium) bis Wasserstoff-7 ( $^7\text{H}$ ). Alle Formen ab  $^4\text{H}$  können jedoch nur künstlich erzeugt werden, sind hoch radioaktiv und existieren lediglich für wenige Yokto- bis Femtosekunden ([JLAB 2020](#), [NNCD 2019](#)). Natürlich vorkommende Vertreter sind  $^1\text{H}$  (Protium),  $^2\text{H}$  (Deuterium) und  $^3\text{H}$  (Tritium) (z.B. [GEYH ET AL. 2000](#), [COPLEN & SHRESTHA 2016](#)). Analog zu Wasserstoff existieren auch für Sauerstoff eine Vielzahl an möglichen Isotopen: Insgesamt wird eine Bandbreite von  $^{12}\text{O}$  bis  $^{28}\text{O}$  abgedeckt ([JLAB 2020](#), [NNCD 2019](#)). Allerdings treten nur Sauerstoff-16 bis Sauerstoff-18 unter normalen Umweltbedingungen und in messbaren Konzentrationen auf (z.B. [GEYH ET AL. 2000](#), [COPLEN & SHRESTHA 2016](#)). Das Vorkommen aller weiteren Formen ist auf Laborversuche und i.d.R. nur sehr kurze Zeiträume (Sekunden bis Nanosekunden) beschränkt ([JLAB 2020](#), [NNCD 2019](#)). Aufgrund der i.d.R. weit längeren Betrachtungszeiträume hydro(geo)logischer Studien (Stunden bis Jahrtausende und mehr) sind folglich nur die natürlich in der Hydrosphäre unseres Planeten vorkommenden Isotope des Wasser- und Sauerstoffs relevant (→ Abbildung 3-2, Tabelle 3-1, Tabelle 3-2).



**Abbildung 3-2.** Schematische Darstellung der natürlichen Wasserstoff- und Sauerstoffisotope. Nicht maßstabsgerecht. Einige Nukleonen sind z.T. verdeckt dargestellt. [Eigene Grafik]

**Tabelle 3-1.** Natürliche Sauerstoffisotope ([GEYH ET AL. 2000](#), [COPLEN & SHRESTHA 2016](#), [CLARK & FRITZ 1997](#))

Isotop	A	N	Z (in amu)	Zustands- form	natürliche Auftretenswahrscheinlichkeit globales Mittel	Spannbreite
$^{16}\text{O}$ (Sauerstoff-16)	8	8	15,9949	stabil	99,76%	99,738% - 99,776%
$^{17}\text{O}$ (Sauerstoff-17)	8	9	16,9991	stabil	0,038%	0,037% - 0,040%
$^{18}\text{O}$ (Sauerstoff-18)	8	10	17,9992	stabil	0,205%	0,187% - 0,222%

**Tabelle 3-2.** Natürliche Wasserstoffisotope (GEYH ET AL. 2000, COPLEN & SHRESTHA 2016, CLARK & FRITZ 1997)

Isotop	A	N	Z (in amu)	Zustandsform	nat. Auftretenswahrscheinlichkeit	
					globales Mittel	Spannbreite
<sup>1</sup> H (Protium) <sup>1</sup>	1	0	1,0078	stabil	99,989%	99,972% - 99,999%
<sup>2</sup> H   D (Deuterium) <sup>1</sup>	1	1	2,0141	stabil	0,0115%	0,001% - 0,028%
<sup>3</sup> H   T (Tritium)	1	2	3,0160	radioaktiv (β <sup>-</sup> -Strahler zu <sup>3</sup> He, T <sub>1/2</sub> ≈ 12,322 a) <sup>2</sup>	lediglich Spuren vorhanden	

<sup>1</sup> D (für Deuterium) und T (für Tritium) sind alternative, ebenfalls von der IUPAC akzeptierte Symboliken und daher gleichbedeutend zu <sup>2</sup>H und <sup>3</sup>H. <sup>2</sup> T<sub>1/2</sub> ... Halbwertszeit

### 3.1.2 Isotopenverhältnisse

Die Angabe der Verhältnisse der Isotopenhäufigkeiten  $X$  [-] zwischen selteneren und abundanten stabilen Isotopen in einer Substanz  $SX$  erfolgt über den sogenannten  $R$ -/ Ratio-Wert (z.B. BRAND ET AL. 2014) [-] mit

$$\left\| R(^{A1}E, ^{A2}E)_{SX} \longleftrightarrow R(^{A1/A2}E)_{SX} \longleftrightarrow R(^{A1}E/^A2E)_{SX} \right\|^{*} = \frac{X(^{A1}E)_{SX}}{X(^{A2}E)_{SX}} \quad (3-2)$$

\* verschiedene Schreibweisen mit gleicher Bedeutung → verwendet wird oft die letztgenannte Version

und mit  $A1$  bzw.  $A2$  als Massezahlen des schwereren bzw. des leichteren Isotops, d.h.  $A1 > A2$ . Die absolute Erfassung der Isotopenverhältnisse in einer Substanz ist i.d.R. mit erheblichem technischem Aufwand verbunden, was bei Standardgeräten meist nicht gegeben ist (MOOK & DE VRIES 2001, ETCHEVERRY & VENNEMANN 2009). Infolge systembedingt variabler Unterschiede zwischen apparenten Messwert und „wahrem“ Wert ist die Vergleichbarkeit zwischen einzelnen Messsequenzen und insbesondere zwischen verschiedenen Laboren, wenn überhaupt, nur bei einer sehr hohen Anzahl an Analysevorgängen pro Probe gegeben (z.B. CLARK & FRITZ 1997, DUNN & CARTER 2018). Dieser Aufwand lohnt nur für Spezialaufgaben, wie z.B. die Erfassung von Referenzmaterialien (siehe z.B. IAEA 2006, IAEA 2017). In der Praxis hat es sich vielmehr bewährt, relative Abweichungen im Vergleich zu eben diesen Referenzmaterialien zu ermitteln (z.B. CLARK & FRITZ 1997). Werden Isotopenverhältnisse zweier beliebiger Substanzen  $S1$  und  $S2$  miteinander verglichen, so wird die Delta-Notation [-] verwendet (z.B. BRAND ET AL. 2014, CLARK & FRITZ 1997, MOOK & DE VRIES 2001) mit

$$\delta^{A1}E \cong \delta(^{A1}E/^A2E)_{S1,S2} = [R(^{A1}E/^A2E)_{S1} - R(^{A1}E/^A2E)_{S2}] / R(^{A1}E/^A2E)_{S2} \quad , \quad (3-3)$$

wobei die Position  $S2$  i.d.R. dem verwendeten Referenzmaterial vorbehalten ist. Die Isotopenverhältnis-Variationen sind bei den meisten natürlichen Substanzen sehr klein (z.B. GRÖNING ET AL. 2006), daher können diese Unterschiede in „‰“ (pro Tausend) angegeben werden. Speziell in der Wasser-bezogenen Stabilisotopenanalytik haben sich zwei Referenzmaterialien durchgesetzt (z.B. IAEA 2006, IAEA 2017, CLARK & FRITZ 1997, BRAND ET AL. 2014): VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) und SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation). VSMOW wurde auf Basis des von CRAIG (1961) definierten, aber lediglich virtuell existierenden Erststandards SMOW geschaffen, welcher einen De-facto-Mischwert für die Gesamtheit der Ozeane als ursprüngliches Wasserreservoir des globalen Wasserkreislaufes repräsentieren soll (CRAIG 1961, GRÖNING ET AL. 2006). SLAP basiert auf Probenah-

men antarktischen Firneises ([GONFIANTINI 1978](#)) und ist bezüglich der schwereren Isotope im Vergleich zu VSMOW deutlich abgereichert (→ Tabelle 3-3). Aufgrund deutlich begrenzter Mengen der beiden Primärstandards VSMOW und SLAP wurden VSMOW2 und SLAP2 als Nachfolge- und somit nur stellvertretende Sekundärstandards geschaffen ([IAEA 2017](#), [DUNN & CARTER 2018](#), [GRÖNING ET AL. 2006](#)). Die Signaturen der Sekundärstandards sowie die zugehörigen Abweichungen zu den Originalen sind in Tabelle 3-3 gelistet.

**Tabelle 3-3.** Isotopenwerte der internationalen Primärstandards VSMOW / SLAP ([IAEA 2006](#)) sowie der Sekundärstandards VSMOW2 / SLAP2 ([IAEA 2017](#), [CLARK & FRITZ 1997](#), [DUNN & CARTER 2018](#))

Primär- standard	$R(^2\text{H}/^1\text{H})$ ( $10^6 \times$ )	$R(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ ( $10^6 \times$ )	Sekundär- standard	$\delta^2\text{H}$ ( $10^3 \times \delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ )	$\delta^{18}\text{O}$ ( $10^3 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ )
VSMOW	$155,76 \pm 0,05$	$2005,20 \pm 0,45$	VSMOW2	$0,0 \pm 0,3^1$	$0,0 \pm 0,02^1$
SLAP	$89,02 \pm 0,05$	$1893,91 \pm 0,45$	SLAP2	$-427,5 \pm 0,3^2$	$-55,50 \pm 0,02^1$

<sup>1</sup> identisch zum Primärstandard    <sup>2</sup> Abweichung um 0,5 ‰ zum Primärstandard (Soll-Signatur wäre 428‰)

Offiziell sollte das Berichtswesen zur Wasser-Stabilisotopenanalytik eigentlich in Referenz zum Original-VSMOW (ohne die „2“) erfolgen. Aufgrund der nur minimalen Unterschiede (z.B. [IAEA 2017](#), siehe auch Tabelle 3-3) wird für eigene (!) Messungen in dieser Arbeit dennoch VSMOW2 als Skalen-Nullpunkt und SLAP2 als zweiter Normierungspunkt gewählt (Angabe in ‰ vs. VSMOW2), d.h. es gelten in Anwendung der Gleichung (3-3)

$$\delta^2\text{H}_{\text{Probe}} = \frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{Probe}} - (^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{VSMOW2}}}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{SLAP2}} - (^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{VSMOW2}}} \times \delta^2\text{H}_{\text{SLAP2}} \quad \text{für Wasserstoff} \quad (3-4)$$

*Messwerte*

und

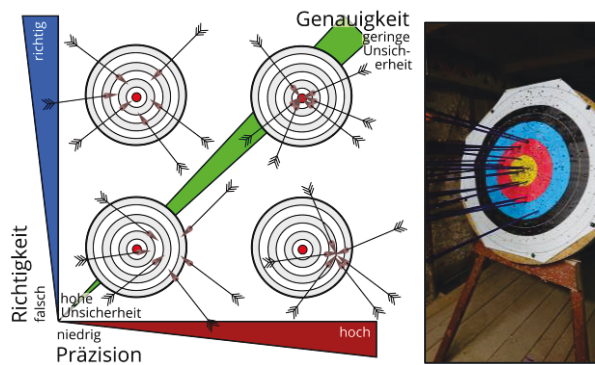
$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Probe}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Probe}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW2}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SLAP2}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW2}}} \times \delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP2}} \quad \text{für Sauerstoff.} \quad (3-5)$$

*Messwerte*

Diese Normierung zwischen zwei Standards – im Sinne einer Zweipunkt-Kalibrierung – dient primär der Minimierung von Skaleneffekten (z.B. [DUNN & CARTER 2018](#), [GRÖNING ET AL. 2006](#)) sowie dem Ausgleich systematischer Fehler (→ UK 3.1.3). Im Regelfall beschränkt sich die erhältliche Menge der jeweiligen Referenzmaterialien pro Einrichtung/Labor auf 60 ml in 3 Jahren. Die Verteilung der Wasserstandards an die Labors erfolgt in flammenversiegelten Glasampullen zu je 20 ml ([IAEA 2017](#)). Diese sehr beschränkte Menge erfordert i.d.R. die Nutzung von kommerziell vertriebenen und durch mehrere Labors geprüfte Tertiärstandards sowie alternativ auch laboreigene, interne Standards (z.B. geeignete Mineralwässer, Niederschlagswässer oder Leitungswasser).

### 3.1.3 Messunsicherheiten

Die geringen isotopischen Unterschiede in der Natur (siehe auch Bandbreiten in den Tabellen 3-1 und 3-2) erfordern „genaue“ Messungen ([GRÖNING ET AL. 2006](#)). Wie prinzipiell jedes andere Messverfahren auch unterliegt die Stabilisotopenanalytik – unabhängig von der letztlich gewählten Messmethodik (→ Kapitel 4) – zwei übergeordneten Fehlerquellen: systematische und zufällige Fehler (→ Abbildung 3-3, [ISO 5725-1:1994](#)).



**Abbildung 3-3.** Bildliche Darstellung der Messpräzision, -richtigkeit und -genauigkeit. Linke Abbildung erstellt in Anlehnung an [AMC \(2003\)](#). [Eigene Fotografie: Schießstand des Ritterguts Positz, 07.05.2019]

Systematische Fehler beeinflussen die Richtigkeit von Messergebnissen in Form einer zumeist konstanten bzw. proportionalen Verschiebung zum wahren Wert und können auf z.T. unvermeidliche Defizite bei der Eichung oder bei der eigentlichen Messung (z.B. Drift, Trend) zurückgeführt werden ([AMC 2003](#), [ISO 5725-1:1994](#)). Systematische Fehler können z.B. mittels der Referenzmaterialien korrigiert werden und stellen damit ein relativ geringes Problem dar.

Zufällige Fehler während einer Messung führen zu einer Verschlechterung der Wiederhol- / Vergleichspräzision (z.B. [ISO 5725-1:1994](#), [DUNN & CARTER 2018](#), [CLARK & FRITZ 1997](#)). Einfachmessungen sind entsprechend zu vermeiden (z.B. [CLARK & FRITZ 1997](#)). Je nach analysierter Substanz und Isotopensystem können bis zu 10 Wiederholungen notwendig sein; typische Zahlen in der Wasseranalytik bewegen sich eher zwischen 3 und 5 ([CARTER & BARWICK 2011](#)). Die Präzision wird als Standardabweichung  $\sigma$  zum Mittelwert  $\bar{x}$  angegeben mit

$$\delta^{A1}E = \bar{x}(\text{‰}) \pm \sigma(\text{‰}) \text{ vs. VSMOW (bzw. VSMOW2).} \quad (3-6)$$

Zu berücksichtigen sind Messunsicherheiten bereits während der Analyse der Referenzmaterialien ([DUNN & CARTER 2018](#), [GRÖNING ET AL. 2006](#)). Bezüglich der Primär- (insofern überhaupt verfügbar) und Sekundärstandards ist auch zu beachten, dass diese trotz der hohen Qualitätsstandards bei Herstellung, Lagerung und Transport dennoch kleinen Schwankungen bezüglich der isotopischen Zusammensetzung unterliegen (ca.  $\pm 0,07\text{‰}$  für  $\delta^2\text{H}$  und  $\pm 0,004\text{‰}$  für  $\delta^{18}\text{O}$  laut [IAEA 2017](#)). Technisch bedingte Unterschiede zwischen Messungen in verschiedenen Laboren sind hier faktisch unvermeidlich und müssen – neben den Messunsicherheiten im Labor vor Ort bei der Analyse der eigentlichen Probe – ebenfalls berücksichtigt werden ([DUNN & CARTER 2018](#), [IAEA 2017](#)). Die kombinierte Unsicherheit bis zu diesem Punkt liegt laut [GRÖNING ET AL. \(2006\)](#) bereits im Bereich um  $\pm 0,5$  bis  $\pm 1\text{‰}$  für  $\delta^2\text{H}$  und ca.  $\pm 0,1\text{‰}$  für  $\delta^{18}\text{O}$ . Letztlich zurückzuführen auf die Mengenbeschränkungen bei VSMOWS2 und SLAP2 (siehe UK 3.1.3) besteht eine weitere Unsicherheitsebene in der Notwendigkeit der Nutzung interner Laborstandards, welche wiederum gegen die International-Standards kalibriert werden müssen (z.B. [DUNN & CARTER 2018](#), [GRÖNING ET AL. 2006](#)).

## 3.2 Wassermoleküle in der Hydrosphäre

### 3.2.1 Natürliches Vorkommen der Moleküle und Grundlegendes zur Fraktionierung

Basierend auf den unterschiedlichen Häufigkeiten der Molekül-bildenden natürlichen Isotope des Sauerstoffs und des Wasserstoffs (abzüglich des radioaktiven Tritiums) ergeben sich 9 mögliche stabile Wassermolekül-Varianten ( $\rightarrow$  Isotopologe) mit jeweils unter-



schiedlicher Masse und Häufigkeit (COPLEN ET AL. 2002, ARAGUAS-ARAGUAS ET AL. 2000): zum einen das leichteste und dominanteste Molekül  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  (99,7% aller Moleküle; Z beträgt ca. 18 *amu*), zum anderen die deutlich selteneren Molekülvarianten  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$  (inkl. Isotopomer  $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ ),  $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$  (inkl.  $^2\text{H}^1\text{H}^{17}\text{O}$ ),  $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  (ca. 20 *amu*),  $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$  (inkl.  $^2\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ ) und  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Letzteres ist mit ca. 22 *amu* die schwerste und zugleich seltenste stabile Variante (COPLEN ET AL. 2002). Unter Normalbedingungen ist die Auftretenswahrscheinlichkeit aller Varianten außer  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$  und  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  allerdings so gering, dass diese in den meisten Betrachtungen natürlicher Systeme ignoriert werden (z.B. GAT & GONFIANTINI 1981, DANSGAARD 1964, ARAGUAS-ARAGUAS ET AL. 2000, ETCHEVERRY & VENNEMANN 2009). Eine Ausnahme besteht bei der Erzeugung künstlicher Anomalien.

Im Allgemeinen gilt, dass die Molekülverbindungen der isotopisch schwereren Wassermoleküle etwas stabiler sind als ihre leichteren Verwandten (z.B. CLARK & FRITZ 1997, KENDALL & McDONNELL 1998). Dies geht mit einer erhöhten Reaktionsträgheit einher. Nimmt eine Menge an Wassermolekülen an physikalischen, chemischen und / oder biologischen Umwandlungsprozessen teil, so führt der Unterschied in der Bindungsstärke der Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Änderung der Isotopenhäufigkeitsverteilung (z.B. CLARK & FRITZ 1997, MOOK & DE VRIES 2001), d.h. die Ab- bzw. Anreicherung der Isotopenkonzentrationen im Reaktionsprodukt P2 relativ zum Ausgangsmaterial P1 („physikochemische Isotopenfraktionierung“); der Fraktionierungsfaktor  $\alpha\{\dots\}$  [-] ist definiert über

$$\alpha\{^A E_{P1 \rightarrow P2}\} = R(^{A1}E / ^{A2}E)_{P2} / R(^{A1}E / ^{A2}E)_{P1} \quad (3-7)$$

Die Fraktionierung wird durch die Temperatur beeinflusst: Je höher die Temperatur während des Phasenüberganges ist, desto geringer weicht der Fraktionierungsfaktor vom Gleichgewicht „1“ ab (z.B. CLARK & FRITZ 1997, KENDALL & McDONNELL 1998). Wertebereiche für ausgewählte Stoff-Temperatur-Kombinationen sind in CLARK & FRITZ (1997) einsehbar.

Isotopenverhältnisse können auch infolge diffusiver Prozesse während der Bewegung und Vermischung von Luftmassen einer Veränderung unterliegen („diffusive Fraktionierung“). Dies ist eine Folge der kleineren Diffusionskoeffizienten isotopisch schwererer Wassermoleküle relativ zum leichteren Wassermolekül. Graham's Diffusionsgesetz beschreibt dies mathematisch (z.B. CLARK & FRITZ 1997, LAIDLER & MEISER 1982) mit

$$\alpha\{^A1E \dots ^A2E\}_{in\ Luft} = \frac{D_m(^A2E)}{D_m(^A1E)} \quad (3-8)$$

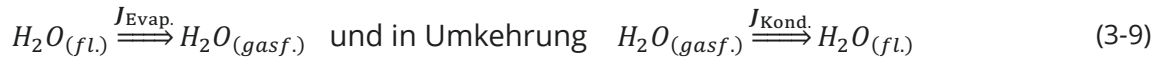
Die „kinetische Fraktionierung“ schließlich ist Teil des z.T. verzögert ablaufenden Ausgleichens chemischer Ungleichgewichte (CLARK & FRITZ 1997). Insofern keine extremen Temperaturänderungen auftreten, ist der Einfluss auf die Wassermolekül-Bildung sehr gering.

### 3.2.2 Spezialfall: Fraktionierung der Wassersignaturen während der Niederschlagsbildung

Wässer in der Hydrosphäre unterliegen einer Vielzahl an meteorologischen Prozessen wie z.B. Evaporation und Kondensation. Als fundamentale thermodynamische Reaktionen tragen diese beiden Prozesse maßgeblich zur Fraktionierung natürlicher Wässer

bei (z.B. [MOOK & DE VRIES 2001](#), [DAANSGARD 1964](#), [CLARK & FRITZ 1997](#), [ARAGUAS-ARAGUAS ET AL. 2000](#)).

Die Massenströme [ $\text{M T}^{-3}$ ] von Evaporation ( $J_{\text{Evap.}}$ ) und Kondensation ( $J_{\text{Kond.}}$ ) mit

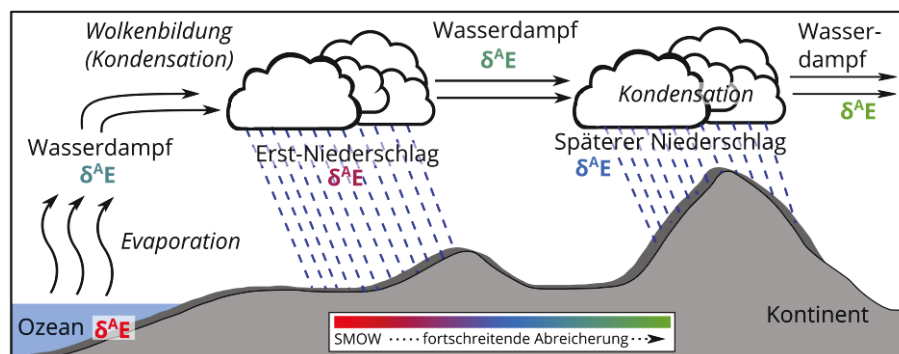


sinken hierbei für  $J_{\text{Evap.}}$  mit der Bindungsstärke zwischen den Molekülen ab und steigen für  $J_{\text{Kond.}}$  mit dem Feuchtigkeitsunterschied zwischen Gas- und Flüssigphase an.

Bezüglich der Evaporation von einer Wasseroberfläche (z.B. Ozeane als Beginn des Wasserkreislaufes) bedeutet dies, dass isotopisch schwerere Moleküle verzögert in die Gasphase übergehen (z.B. [CLARK & FRITZ 1997](#), [MOSER & RAUERT 1980](#), [ARAGUAS-ARAGUAS ET AL. 2000](#)). Bei ansonsten identischen Bedingungen gilt aus isotopischer Sicht

$$^{18}\text{O}J_{\text{Evap.}} < ^{16}\text{O}J_{\text{Evap.}} \quad \text{ sowie } \quad ^2\text{H}J_{\text{Evap.}} < ^1\text{H}J_{\text{Evap.}} \quad , \quad (3-10)$$

d.h. der entstehende Wasserdampf ist gegenüber der Wasseroberfläche isotopisch leichter (also abgereichert bezüglich  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$ ). Während der Wolkenbildung kommt es bei Übersättigung des Wasserdampfes mit Molekülen erneut zur Abreicherung, da vorrangig die schwereren Moleküle zu Wassertropfen und Eiskristallen kondensieren. Bei Erreichen kritischer Massen fällt der dann isotopisch schwerere Niederschlag (z.B. [ARAGUAS-ARAGUAS 2000](#)). Während des Fallens setzt sich der Austausch mit der Atmosphäre weiter fort, jedoch nur beim flüssigen Niederschlag (u.a. [GAT 1996](#)). Der schrittweise Isotopenverlauf des sich wiederholenden Ausregnens ( $\rightarrow$  Abbildung 3-4) kann unter Annahme zahlreicher Vereinfachungen (z.B. isolierte Luftmasse) durch einen Rayleigh-Destillationsprozess quantifiziert werden (z.B. [DANSGAARD 1964](#), [CRAIG & GORDON 1965](#), [KENDALL & McDONNELL 1998](#)).



**Abbildung 3-4.** Qualitative Darstellung des isotopischen Ausregnens.  $\delta^A E$  steht stellvertretend für  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ . [Eigene Grafik, erstellt u.a. in Anlehnung an [MICHENER & LAJTHA \(2007\)](#)]

Natürliche Wassersignaturen sind somit das Ergebnis einer recht komplexen Abfolge von Prozessen (z.B. [CLARK & FRITZ 1997](#), [MOOK & DE VRIES 2001](#)) und können daher erheblich variieren. Die starke Beeinflussung durch die Klimaparameter Temperatur und Luftfeuchte spiegelt sich in einer deutlich topografischen und saisonalen Abhängigkeit der Signaturen wider. Neben dem unmittelbaren Temperatureffekt ( $\rightarrow$  UK 3.2.1, [YURTSEVER 1975](#)) werden i.d.R. fünf weitere Effekte mit variabel ausgeprägter Variabilität beobachtet (z.B. [MOOK & DE VRIES 2001](#), [STUMPP ET AL. 2014](#), [DANSGAARD 1964](#), [KENDALL & McDONNELL 1998](#), [ETCHEVERRY & VENNEMANN 2009](#)): (i) der Kontinentaleffekt (Ausregnen führt zu isotopisch

leichterem Niederschlag mit steigendem Abstand zum ursprünglichen Reservoir), (ii) der Mengeneffekt (intensivere Niederschläge sowie längere Niederschlagsdauern führen zur deutlich negativeren Signaturwerten), (iii) der Höheneffekt (der erzwungene Luftmassenaufstieg an Gebirgen führt infolge der Veränderung der Evaporations- und Kondensationsbedingungen zur isotopischen Abreicherung); (iv) der saisonale bzw. Jahreszeiten-Effekt (in gemäßigten Klimazonen gilt aufgrund des jährlichen Temperaturganges: höhere/positivere Werte im Sommer und niedrigere/negativere Werte im Winter) sowie (v) der Breitengradeffekt (negativere Werte mit zunehmendem Breitengrad infolge Temperaturveränderung und Intensivierung des Rayleigh-Prozesses).

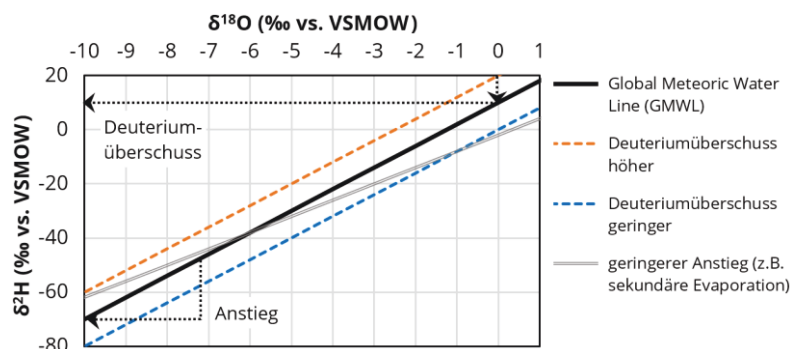
Für meteorische Wässer im Allgemeinen (inkl. Gletschereis etc.) sind Variationsbreiten von ca. 400‰ für  $\delta^2\text{H}$  und ca. 40 ‰ für  $\delta^{18}\text{O}$  bekannt (DANSGAARD 1964). Niederschlagswässer sind – wenn auf die globale Skala bezogen und von Ausreißern bereinigt – etwa im  $\delta^2\text{H}$ -Bereich von -220‰ bis +40‰ und im  $\delta^{18}\text{O}$ -Bereich von -30‰ bis +6‰ zu finden (DANSGAARD 1964). Über die globale, meteorische Wasserlinie (Global Meteoric Water Line, kurz GMWL) ist der Fraktionierungszusammenhang von Sauer- und Wasserstoff im Mittel (z.B. CRAIG 1961, CLARK & FRITZ 1997, MOOK & DE VRIES 2001, DANSGAARD 1964) angegeben mit

$$\delta^2\text{H} = m_{WL} \times \delta^{18}\text{O} + d_{\text{excess}} \approx 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (3-11)$$

Analog zur GMWL kann diese Gleichung für einzelne Standorte oder Regionen erstellt werden (→ Local Meteoric Water Line, kurz LMWL), indem meteorologisch gekoppelte Isotopendatensätze in ein  $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm eingetragen werden (z.B. Abbildung 3-5) und die Regressionsgerade gebildet wird (KENDALL & MCDONNELL 1998). Der Anstieg dieser Wasserlinie  $m_{WL}$  ergibt sich aus den unterschiedlichen Fraktionierungsfaktoren  $\alpha\{\dots\}$  für  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$ . Infolgedessen korreliert  $m_{WL}$  mit der Temperatur und weicht lokal meist vom globalen Mittel ab. Ein Anstieg von 8 gilt z.B. nur für Fraktionierungen bei 100% Luftfeuchte und bei Temperaturen von 25 °C bis 30 °C (KENDALL & MCDONNELL 1998). Der Deuteriumüberschuss  $d_{\text{excess}}$  kann ebenfalls standortabhängig variieren (z.B. MOSER & STICHLER 1974).

**Abbildung 3-5.** Darstellung der 'Global Meteoric Water Line', aufgetragen im  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm im Vergleich zu Wasserlinien mit alternativem Anstieg und Deuteriumüberschüssen. [Nach CLARK & FRITZ (1997) und KENDALL & MCDONNELL (1998).]

→ GMWL:  $\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$

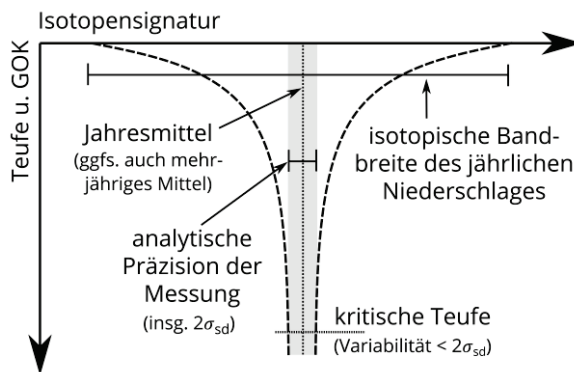


Die beschriebenen Fraktionierungsprozesse und Einflussfaktoren gelten ebenfalls für Moleküle mit  $^{17}\text{O}$ , z.B. das im Vergleich noch recht häufige mittelschwere  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ -Molekül. Der zusätzliche Informationsgewinn von  $^{17}\text{O}$  ist aufgrund der hohen Ähnlichkeit des Verhaltens jedoch vergleichsweise gering (z.B. MOOK & DE VRIES 2001); daher wird die  $^{17}\text{O}$ -Komponente im Folgenden nicht mehr behandelt.



### 3.2.3 Mischungsrechnungen in der gesättigten Zone

Die beschriebene Fraktionierung der Wassersignaturen ( $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ ) aufgrund meteorologischer Prozesse beschränkt sich fast ausschließlich auf den atmosphärischen Teil des Wasserkreislaufes einschließlich der unmittelbaren Erdoberfläche (z.B. [ARAGUAS-ARAGUAS ET AL. 2000](#), [GEYH ET AL. 2000](#), [LEIBUNDGUT ET AL. 2009](#), [CLARK & FRITZ 1997](#)). Die saisonale Variabilität der Signatur wird im Verlauf des Versickerungsprozesses stark abgedämpft; ab Erreichen einer kritischen Teufe unterschreitet die Variabilität die Messpräzision.



**Abbildung 3-6.** Abschwächung der saisonalen Schwankung der Isotopensignatur infolge des Infiltrationsprozesses durch die vadosen Zone.  
[Grafik modifiziert nach [CLARK & FRITZ \(1997\)](#).]

Diese kritische Teufe ist stark abhängig von den Sedimenteigenschaften am Untersuchungsstandort, u.a. vom  $K$ -Wert sowie vom Vorhandensein präferentieller Fließpfade und schützender Überdeckungen (z.B. [CLARK & FRITZ 1997](#)) und kann mehrere Meter (Poren-GWL) bis Dekameter (Kluft-GWL) betragen ([ZIMMERMANN ET AL. 1967](#), [YONGE ET AL. 1985](#)). Bei oberflächennahen Grundwasserleitern liegt die kritische Teufe oft unterhalb des Grundwasserspiegels und Signaturschwankungen werden in abgeschwächter Form auf

den Grundwasserleiter projiziert (z.B. [CLARK & FRITZ 1997](#), [MOSER & RAUERT 1980](#)). In gespannten Systemen ist die Variabilität meist sehr gering ([GEYH ET AL. 2000](#), [CLARK & FRITZ 1997](#)).

Der isotopische Mischungsprozess erfolgt bei Wassermolekülen im gesättigten Bereich rein konservativ, d.h. die Signatur des Mischungsprodukts ergibt sich unmittelbar anhand der Mengenanteile  $f_u$  der jeweiligen Mischwässer und deren Signaturen  $\delta^A E_u$  (z.B. [CLARK & FRITZ 1997](#), [KENDALL & McDONNELL 1998](#), [PHILLIPS & GREGG 2003](#)), jeweils mit  $u = 1 \dots k$ . Allgemein gilt, dass Systeme mit  $N_I = k$  Isotopensystemgruppen und maximal  $N_W = k + 1$  Wässern mit jeweils eigenen Signaturen eineindeutig definiert und mittels linearer Gleichungslöser (wie z.B. dem Gaußschen Eliminationsverfahren / Gauß-Seidel-Algorithmus) direkt erfassbar sind ([PHILLIPS & GREGG 2003](#), [PHILIPPS ET AL. 2005](#)). Dies gilt z.B. für

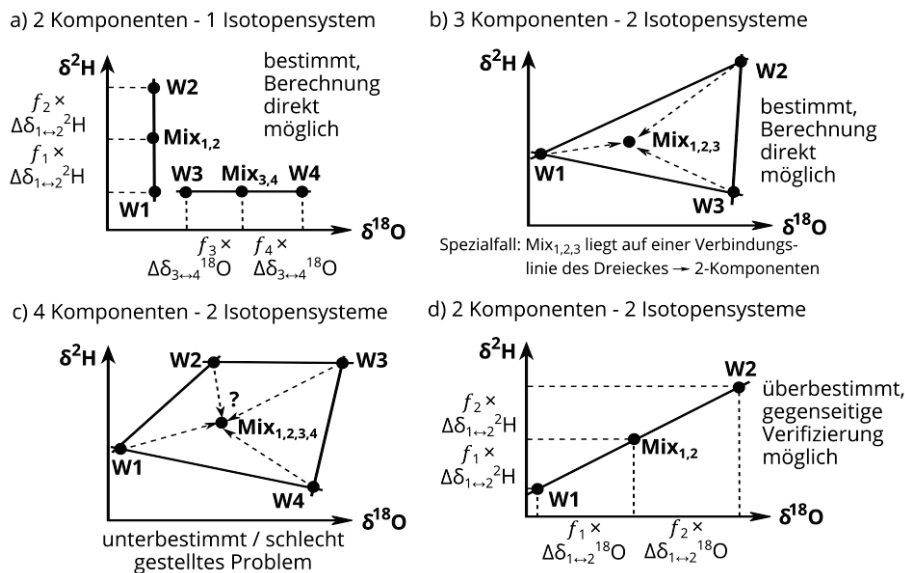
$$\left. \begin{aligned} \delta^A E_{Mix} &= f_1 \times \delta^A E_1 + f_2 \times \delta^A E_2 \\ 100\% &= f_1 + f_2 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 1 \text{ Isotopensystem } (^A E) \mid 2 \text{ Wässer (Abb. 3-7a)} \end{array} \quad (3-12)$$

sowie für

$$\left. \begin{aligned} \delta^{A_i} E_{i,Mix} &= f_1 \times \delta^{A_i} E_{i,1} + f_2 \times \delta^{A_i} E_{i,2} + f_3 \times \delta^{A_i} E_{i,3} \\ \delta^{A_j} E_{j,Mix} &= f_1 \times \delta^{A_j} E_{j,1} + f_2 \times \delta^{A_j} E_{j,2} + f_3 \times \delta^{A_j} E_{j,3} \\ 100\% &= f_1 + f_2 + f_3 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ Isotopensysteme } (^{A_i} E_i \\ \text{und } ^{A_j} E_j) \mid 3 \text{ Wässer} \\ \text{(Abbildung 3-7b)} \end{array} \quad (3-13)$$

Wird die Anforderung in der Form verletzt, dass zu viele Quellsignaturen existieren ( $N_W > N_I + 1$ ), so ist das System unterbestimmt ([PHILLIPS & GREGG 2003](#)). In diesem Fall (z.B. Abbildung 3-7c) können mehrere Lösungen der jeweiligen Anteile  $f_u$  existieren.

Verschiedene Methoden zum Umgang mit derartigen Problemstellungen wie z.B. das iterative Herantasten an die Best-Fit-Lösung sowie das Zusammenfügen mehrerer Quellsignaturen zu kombinierten Signaturen (A-priori- oder A-posteriori-Clusterbildung) werden in [PHILLIPS & GREGG \(2003\)](#) sowie in [PHILLIPS ET AL. \(2005\)](#) beschrieben. Sind in umgekehrten Fall zu viele Isotopensysteme vorhanden ( $N_W < N_I + 1$ , d.h. überbestimmt), so besteht die Möglichkeit der gegenseitigen Verifizierung (Abbildung 3-7d). Weitere Situationen (inkl. unlösbarer Mischungssituationen) sind in [PHILLIPS & GREGG \(2003\)](#) beschrieben.



**Abbildung 3-7.** Verschiedene Kombinationen aus Komponentenanzahl und Isotopensystem-Anzahl und deren Bedeutung für die Isotopenmischungsrechnung. W1 bis W4 stehen für die Isotopensignaturen der beitragenden Wasserfraktionen 1 bis max. 4. Mix<sub>a,b,c,d</sub> ist die Isotopensignatur der jeweiligen Wassermixtur. [Eigene Grafik, erstellt in Anlehnung u.a. an [PHILLIPS & GREGG \(2003\)](#).]

Messunsicherheiten (→ Kapitel 3.1.3) werden auf diese Mischungsrechnungen projiziert: je richtiger und präziser die Analyse der jeweiligen Stabilisotopensignaturen erfolgt, desto kleiner sind im Allgemeinen auch die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Mischungsanteile  $f_u$  ([PHILLIPS & GREGG 2001](#)). Quantifiziert werden kann dies z.B. über die Berechnung der Standardabweichungen mittels Taylorreihenentwicklung (z.B. [TAYLOR 1997](#)) 1. Ordnung (bezogen auf die Varianzen  $\sigma_{\delta^{AE_u}}^2$  der jeweiligen Signaturmittelwerte). Beispiel: Die Standardabweichung  $\sigma_{f_1}$  des Anteils  $f_1$  im 2-Komponenten-/1-Isotopen-System (Gleichung 3-12, zuvor umgestellt nach  $f_1$  → Details in [PHILLIPS & GREGG 2001](#)) entspricht

$$\sigma_{f_1} = \sqrt{\left(\frac{\partial f_1}{\partial (\delta^{AE_{Mix}})}\right)^2 \times \sigma_{\delta^{AE_{Mix}}}^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial (\delta^{AE_1})}\right)^2 \times \sigma_{\delta^{AE_1}}^2 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial (\delta^{AE_2})}\right)^2 \times \sigma_{\delta^{AE_2}}^2} \quad (3-14)$$

### 3.3 Anwendungen in der Hydrogeologie

#### 3.3.1 Anwendung als Umwelttracer

Zahlreiche Umwelttracerstudien nutzen die natürlich vorliegenden Stabilisotopensignaturen als verlässliche Informationsquelle. Die Review-Arbeiten u.a. von [GEYH ET AL. \(2000\)](#),

von [CLARK & FRITZ \(1997\)](#), von [KENDALL & McDONNELL \(1998\)](#), von [STUMPP ET AL. \(2018\)](#), von [AGGARWAL ET AL. \(2005\)](#) sowie von [FONTES & EDMUNDS \(1989\)](#) bieten hier einen guten Überblick. In der Tabelle 3-4 sind die Haupteinsatzzwecke der Umwelttracer im Grundwasser bzw. in der vadosen Zone gelistet (inklusive ausgewählter Beispiele).

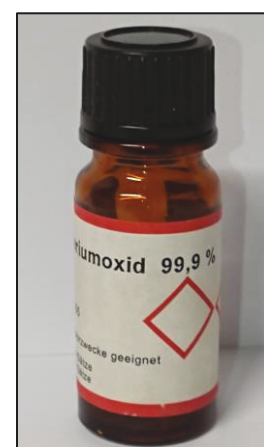
**Tabelle 3-4.** Ausgewählte Feldskala-Einsatzzwecke der stabilen Wasserisotope in ihrer Funktion als Umwelttracer im Grundwasser und in der vadosen Zone (Hinweis: Einige der genannten Studien können auch mehreren Einsatzbereichen zugeordnet werden. Genannt ist der Hauptzweck.)

Zweck	Studien (ausgewählte Beispiele)
Quantifizierung der (Niederschlagsbedingten) Grundwasserneubildung	<a href="#">ABBOTT ET AL. 2000</a> , <a href="#">BLASCH AND BRYSON 2007</a> , <a href="#">ADOMAKO ET AL. 2010</a> , <a href="#">O'DRISCOLL ET AL. 2005</a> , <a href="#">SIMPSON ET AL. 1970</a> , <a href="#">KOENIGER 2003</a>
Identifikation von Strömungsmustern und Mischungsprozessen im Grundwasser	<a href="#">SPACE ET AL. 1991</a> , <a href="#">PRAAMSMA ET AL. 2009</a> , <a href="#">JAMES ET AL. 2000</a> , <a href="#">KOH ET AL. 2012</a> , <a href="#">FEURDEAN &amp; FEURDEAN 1999</a> , <a href="#">DAVISSON &amp; CRISS 1993</a> , <a href="#">TSUJIMURA ET AL. 2007</a> , <a href="#">DATTA ET AL. 1996</a> , <a href="#">BORONINA ET AL. 2005</a>
Alpine und Schnee-/Gletscher-bezogene Hydro(geo)logie	<a href="#">SCHMIEDER ET AL. 2016</a> , <a href="#">MENG ET AL. 2015</a> , <a href="#">AHLUWALIA ET AL. 2013</a> , <a href="#">EARMAN ET AL. 2006</a>
Quantifizierung bidirektionaler Austauschprozesse zwischen Grundwasser und Oberflächengewässern / urbanen Strukturen	<a href="#">HERCZEG ET AL. 1992</a> , <a href="#">MCCARTHY ET AL. 1992</a> , <a href="#">KRABBEHOFT ET AL. 1990</a> , <a href="#">FETTE ET AL. 2005</a> , <a href="#">EISSA ET AL. 2019</a>
Nachverfolgung von Infiltrationsprozessen in der vadosen Zone (inkl. MAR-Monitoring → <a href="#">IAEA 2013</a> sowie Lysimeterstudien)	<a href="#">ADOMAKO ET AL. 2015</a> , <a href="#">GAZIS &amp; FENG 2004</a> , <a href="#">STUMPP ET AL. 2012</a> , <a href="#">LI ET AL. 2007</a> , <a href="#">RODHE 1996</a> , <a href="#">SPRENGER ET AL. 2015</a> , <a href="#">ALLISON &amp; HUGHES 1983</a> , <a href="#">LONDON ET AL. 1999</a> , <a href="#">BOVING ET AL. 2014</a> , <a href="#">BARNES &amp; ALLISON 1988</a>
Abschätzung der Wasseraufnahme durch Vegetation	<a href="#">COOK AND O'GRADY 2006</a> , <a href="#">DAWSON &amp; PATE 1996</a> , <a href="#">BRUNEL ET AL. 1990</a> , <a href="#">THORBURN ET AL. 1993</a> , <a href="#">BROOKS ET AL. 2010</a>
weitere Zwecke (z.B. Erkundung geothermaler Systeme, geochemisch-isotopische Betrachtungen)	<a href="#">SAKAI &amp; MATSUBAYA 1977</a> , <a href="#">Barth 2000</a> , <a href="#">Hendry &amp; Schwartz 1988</a>

### 3.3.2 Anwendung als „künstliche“ Tracer

Im Gegensatz zur sehr breiten Anwendung der stabilen Wasserisotope als Umwelttracer ist ihre Verwendung als künstliche Tracer sehr begrenzt, insbesondere auf Feldskala (→ Tabelle 3-5). Hier konzentriert sich die deutliche Mehrheit der Studien auf die Verwendung von Deuteriumoxid (→ Abbildung 3-8) als inert angenommener Referenztracer. Deuteriertes Wasser ist in einer Vielzahl an isotopischen Reinheitsgraden erhältlich (i.d.R. ab 10 at-%/Atom-% bis z.T. >99,99 Atom-%) und im Unterschied zu den entsprechenden  $^{18}\text{O}$ -Äquivalenten (z.B. Wasser- $^{18}\text{O}$ ) vergleichsweise günstig (z.B. [BECKER & COPLEN 2001](#), [KOENIGER ET AL. 2010](#)) und in größeren Mengen abrufbar. Für einen Überblick zu den Anforderungen an Versuche mit Deuteriumoxid (u.a. Applikation, Probenahme, Analytik, Nachweisgrenzen) sei auf [BECKER & COPLEN \(2001\)](#) verwiesen.

Allgemein ist die großflächige Anwendung großer Mengen dieser Substanzen für alltägliche hydrogeologisch/hydrologische Untersuchungen recht kritisch zu bewerten (z.B.



**Abbildung 3-8.** Deuteriumoxid (99,9 Atom-%/at-%) [eigenes Foto, 18.11.2019]

**KOENIGER 2003**). Dies gilt nicht nur vor dem Hintergrund einer möglichen nachhaltigen Verfälschung der natürlichen Signaturen bei unsachgemäßer Anwendung, sondern auch im Hinblick auf die eigentlichen Anwendungsgebiete. So wird Wasser- $^{18}\text{O}$  u.a. in der Humanmedizin als Komponente für die Synthese von  $^{18}\text{F}$ -Fluordesoxyglucose (z.B. **YU 2006**) dringend benötigt. Diese Substanz wird wiederum in der Positronen-Emissions-Tomographie (PET; z.B. **BEN-HAIM & ELL 2009**) als Marker für die Krebsdiagnostik angewandt.

**Tabelle 3-5.** Ausgewählte Studien mit Nutzung stabiler Wasserisotope als künstliche Tracer im Grundwasser und in der vadosen Zone.

Studie	Wasser-Tracer	weitere Tracer	Anwendungsort	Kommentar (z.B. Zweck der Untersuchung, besondere Setups oder Ergebnisse)
<b>BECKER &amp; SHAPIRO 2000</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}^-$ -Ionen, Pentafluorbenzoesäure	Hubbard Brook, Grafton County, NH, USA	Versuch in Kluftgrundwasserleiter mit konvergentem sowie Dipol-Fließfeld → Untersuchung von Tailing-Effekten bei Durchbruchkurven
<b>GARNIER ET AL. 1985</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$	$^{13}\text{C}$ -markierte Kohlensäure, Uranin, $\text{I}^-$ -Ionen	Kreidezeitlicher Grundwasserleiter, Béthune, Frankreich	radiales Fließfeld; Berücksichtigung variabler Werte für $D_m$ → Transport von Iodid-Ionen und $^2\text{H}_2\text{O}$ sehr ähnlich, Uranin wird schneller transportiert, Kohlensäure unterliegt Sorption
<b>LISCHEID ET AL. 2000</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}^-$ -Ionen, $\text{Cl}^-$ -Ionen	Einzugsgebiet „Gårdsjön G1“, Schweden	Studie zur Tracer-Bewertung; Auslenkung erfolgte auf rund +42.900 ‰ vs. VSMOW → Bromid wird schneller transportiert als $^2\text{H}_2\text{O}$
<b>GUTIÉRREZ ET AL. 1997</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$	Gadolinium, Uranin	„El Berrocal“-Projekt in Toledo, Spanien	Multitracer-Versuchsserien im Rahmen der Erkundung eines Standortes und Test eines Monitoringsystems → Gadolinium & $^2\text{H}_2\text{O}$ werden schneller transportiert als Uranin
<b>MALOS-ZEWSKI ET AL. 1999</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$	Kaliumbromid, Uranin, Eosin	Lange-Branke-Becken / Harz, BRD	zwei Multitracer-Tests zur Bewertung des Schadstofftransportes; Berücksichtigung der Unterschiede von $D_m$ → Farbstoffe unterliegen Sorption; mindestens zwei Tracer empfohlen
<b>LUHMANN ET AL. 2012</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$	Uranin, Natriumchlorid, Temperatur	„Freiheit Spring“, Fillmore County, Minnesota USA	Versickerungsexperiment; Bestimmung geometrischer Äquivalentparameter des Karstsystems; Auslenkung auf ca. 30 ‰ vs. VSMOW
<b>BEYER ET AL. 2015</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$	-	Cuvelai-Etosha-Becken, Namibia	experimentelle Nachbildung von Niederschlagsereignissen; Bewertung des Versickerungsverhaltens von $^2\text{H}_2\text{O}$ unter semi-ariden Bedingungen
<b>MALI ET AL. 2007</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$	Uranin	Selniska Dobrava, Slowenien	Lysimeterstudie zur Bewertung des Transportes von $^2\text{H}_2\text{O}$ und Uranin; Einbringung der Tracer über Sprinkleranlage
<b>KOENIGER ET AL. 2010</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2^{18}\text{O}$	Uranin, Natriumchlorid	Hartheim a. Rhein, BRD & Moscow, Idaho, USA	u.a. Verwendung von 25 ml $\text{H}_2^{18}\text{O}$ (10at-%), um die verzögerte Infiltration von Schmelzwasser separat nachzuverfolgen
<b>TRITSCHLER ET AL. 2019</b>	$^2\text{H}_2\text{O}$	Temperatur, gesammeltes Regenwasser	Testfeld der TU Dresden in Pirna-Copitz, BRD	Machbarkeitsstudie zur Bewertung der Eignung von Regenwasser als Grundwassertracer (inverser Tracer bezüglich des Mineralgehaltes!)

Neben der Markierung des Transportmediums Wasser selbst können auch Verbindungen reaktiver Substanzen (z.B. Benzol) deuteriert werden, um den reaktiven Transport z.B. in Kontaminationsfahnen zu verfolgen (**THIERRIN ET AL. 1995**, **SCHIRMER ET AL. 2006**).

## 4 Methodik

(Überblick über die in dieser Arbeit realisierten Untersuchungen;  
inklusive Einblick in die Bestimmung von  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  und EC)

### 4.1 Vorwort zur Methodik / Übersicht zu den Untersuchungen

Im Kontext mit dem übergeordneten Ziel des Forschungsprojektes und dem spezifischen Ziel dieser Arbeit ( $\rightarrow$  UK 1.2) wurden mehrere aufeinander aufbauende Untersuchungen durchgeführt. Im Folgenden ( $\rightarrow$  Tabellen 4-1 bis 4-4) wird ein kurzer Überblick sowohl zu den Untersuchungen an sich (inklusive Angabe des jeweiligen Zwecks) und den dafür genutzten Mess- und Auswertungsverfahren gegeben; zudem werden die Versuchsaufbauten und Feldstandorte kurz vorgestellt.

Die Untersuchungen dieser Arbeit beinhalteten reine Datenanalysen ( $\rightarrow$  Tabelle 4-1), kontrollierte Experimente auf Laborskala inklusive deren modellgestützte Auswertung ( $\rightarrow$  Tabelle 4-2), entsprechende Versuche auf kleiner Feldskala ( $\rightarrow$  Tabelle 4-3) sowie ergänzende Modellsimulationen (Parametervariationsstudien) auf virtueller Labor- bzw. Feldskala ( $\rightarrow$  Tabelle 4-4). Der Verweis auf eine Untersuchung erfolgt jeweils über ein Kürzel (DAT, LAB, FELD und MOD) und eine Nummer.

**Tabelle 4-1.** Reine Datenanalysen [DAT].

Untersuchung	Zweck der Untersuchung	mehr Details in
[DAT1] Datenrecherche zu Niederschlagsdaten des Deutschen Wetterdienstes für die BRD	Ermittlung von Bandbreiten für Niederschlagsmengen und insb. Abschätzung des Gesamtschnee- und Neuschneeanteils	insbesondere Kapitel 5.3
[DAT2] Datenrecherche zu GNIP-Isotopendaten für $^{18}\text{O}$ und $^2\text{H}$ (am Beispiel der BRD)	Ermittlung von Signatur-Bandbreiten von natürlichen Wässern für Bewertung des Einflusses analytischer Unsicherheiten	insbesondere Kapitel 5.4

**Tabelle 4-2 | Teil 1.** Laborskala-Experimentalstudien inklusive modellgestützte Auswertung [LAB].

Untersuchung	Zweck der Untersuchung	mehr Details in
[LAB1] 1D-Durchströmungsexperimente mit künstlicher Isotopenmarkierung sowie klassischen Tracersubstanzen	systematische Vergleichsstudie mit 4 Sedimenten zur Bewertung sedimentspezifischer Unterschiede bezüglich des Migrationsverhaltens von stabilen Isotopen	Kapitel 6.2, <a href="#">BINDER ET AL. 2019B</a> (Haupttext & ESM S2, S3)
[LAB2] 1D-Durchströmungsexperimente mit isotopisch abgereichertem Schmelzwasser (Neuschnee)	Vorversuche mit Sand und Kies für Planung eines Push-Drift-Pull-Tracertests mit Schneeschmelze auf Feldskala ( $\rightarrow$ Tab. 4-3, 3. Zeile)	Kapitel 6.3.2, <a href="#">BINDER ET AL. 2019A</a> (Haupttext & ESM)
[LAB3] 1D-Durchströmungsexperimente mit drei natürlichen Niederschlagswässern schwacher isotopischer Auslenkung	Vergleich des Transportverhaltens verschiedener Niederschlagswässer in Sand inkl. Berücksichtigung von IRMS-Präzision und EC-Wert-Modifikationen	Kapitel 6.3.3, <a href="#">BINDER ET AL. 2019B</a> (Haupttext)



**Tabelle 4-2 | Teil 2.** Fortführung der Tabelle von der vorigen Seite.

Untersuchung	Zweck der Untersuchung	mehr Details in
[LAB4] 24h-Batchreaktor-Studie mit natürlichen Niederschlagswässern sowie Grundwasser-Niederschlagswasser-Mischungen	Bewertung der Kurzzeitstabilität von Niederschlagswässern im Kontakt mit 5 Sedimenten bezüglich Stabilisotopensignatur und Proxy-Parameter EC	Kapitel 6.5, <a href="#">BINDER ET AL. 2019B</a> (Haupttext)
[LAB5] 24h-Batchreaktor-Studie mit künstlicher Isotopenmarkierung sowie klassischen Tracersubstanzen	als Referenz für Versuche mit Niederschlagswasser in LAB4 (im Prinzip gleiches Setup)	Kapitel 6.5, <a href="#">BINDER ET AL. 2019B</a> (Haupttext)
[LAB6] 1D-Vermischungsexperiment mit wechselnder Eingabe von drei isotopisch verschiedenen Wässern	Bewertung der Detektierbarkeit von Niederschlagswässern mittels Stabilisotopenanalytik in einem dynamischen 3-Mischungskomponenten-/2-Isotopen-System	Kapitel 8.1, <a href="#">HENSEL 2017<sup>1</sup></a>
[LAB7] 1D-Durchströmungsexperimente bei variablen Temperatursettings	Bewertung der Beeinflussung des Transportverhaltens von Ionen-basierten und Isotopen-basierten Tracern; mit Fokus auf Proxyparameter EC	Kapitel 8.2, <a href="#">BINDER ET AL. (in Rev., dort Haupttext &amp; ESM)</a> , <a href="#">HAHNEWALD 2018<sup>1</sup></a>

<sup>1</sup> Bachelorarbeiten unter aktiver Betreuung des Autors dieser Arbeit;**Tabelle 4-3.** Experimentalstudien auf kleiner Feldskala [FELD].

Untersuchung	Zweck der Untersuchung	mehr Details in
[FELD1] Push-Drift-Pull-Tracertest mit künstlicher Isotopenmarkierung in Elsteraue / Zeitz, Sachsen-Anhalt	Analyse des Zusammenhanges von Tracerauslenkung und Eineindeutigkeit der Durchbruchskurve – Teil A: sehr deutlich ausgeprägte $\delta^2\text{H}$ - und Uranin-Auslenkung	Kapitel 7.2, <a href="#">BINDER ET AL. 2015<sup>1</sup></a> , <a href="#">BINDER ET AL. 2016</a> , <a href="#">KLOTZSCH ET AL. 2016<sup>2</sup></a>
[FELD2] Push-Drift-Pull-Tracertest mit künstlicher Isotopenmarkierung am Testfeldstandort Pirna, Sachsen	Analyse des Zusammenhanges von Tracerauslenkung und Eineindeutigkeit der Durchbruchskurve – Teil B: schwach ausgeprägte $\delta^2\text{H}$ - und Uranin-Auslenkung	Kapitel 7.2
[FELD3] Push-Drift-Pull-Tracertest mit isotopisch stark abgereichertem Schmelzwasser eines Neuschnees am Testfeldstandort Pirna, Sachsen	Nachverfolgung eines natürlichen Niederschlagswassers unter heterogenen Bedingungen auf Brunnenskala	Kapitel 7.3, <a href="#">BINDER ET AL. 2019A</a> (Haupttext & ESM)

<sup>1</sup> Projektbericht; <sup>2</sup> Fokus dieser Co-Autor-Studie war die Entwicklung einer auf Random-Walk basierten Auswertungsmethode und die Demonstration der Methode am Beispiel der Durchbruchskurve von Uranin**Tabelle 4-4.** Modellgestützte Parametervariationsstudien [Mod].

Untersuchung	Zweck der Untersuchung	mehr Details in
[MOD1] Monte-Carlo-basierte Auswertung einer Durchbruchskurve mit Variation des Signal-Rausch-Verhältnisses	systematische Analyse des Einflusses der analytischen Präzision der IRMS-Technologie auf das Ergebnis der Inversmodellierung	Kapitel 6.4, <a href="#">BINDER ET AL. 2019B</a>
[MOD2] PhreeqC-basierte Simulation von 1D-Durchströmungsexperimenten mit Niederschlagswässern	systematische Analyse der Modifikation des EC-Wertes durch verschiedene Reaktionsarten und variable Milieubedingungen	Kapitel 6.6, <a href="#">BINDER ET AL. 2019B</a>
[MOD3] MODFLOW-/MT3DMS-basierte Parameterstudie für drei verschiedene Eingabeszenarien	exemplarische Berechnung der Beziehung zwischen Tracerauslenkung, Methode, Wassermenge und einerseits und der maximalen Auslenkung (während Durchbruch)	Kapitel 7.4, <a href="#">BINDER ET AL. 2019B</a> (Haupttext und insb. ESM S4)

Spezifische Details zur Durchführung sind in den jeweiligen Kapiteln 5 bis 8 zu finden sowie in den jeweils angegebenen Fachartikeln.

## 4.2 Bestimmung der Stabilisotopensignaturen mittels IRMS

### 4.2.1 Das Stabilisotopenlabor des Instituts für Grundwasserwirtschaft - TU Dresden



**Abbildung 4-1.** Blick auf die IMRS-Analysestelle „Pikardie“ des Stabilisotopenlabors am Institut für Grundwasserwirtschaft (Fakultät Umweltwissenschaften, Technische Universität Dresden) in Dresden, Sachsen, BRD.  
(Eigenes Foto, Datum: 22.10.2019)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden natürliche Grundwasser-, Trinkwasser- und Niederschlagswasserproben sowie synthetische Mischwässer bezüglich ihrer isotopischen Fingerabdrücke analysiert. Hierfür wurde die Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie-Technologie (IRMS) eingesetzt. Die Messungen erfolgten direkt am Institut für Grundwasserwirtschaft, welches zum Zeitpunkt dieser Arbeit über zwei Analysestrecken („Pikardie“, „Java“) für verschiedene Elemente (Kohlen-, Stick-, Wasser- und Sauerstoff sowie Schwefel) und Probenarten (flüssig, fest) verfügt. Die Bestimmung von  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  von flüssigen Proben (hier: natürliche Wässer) ist Aufgabe der „Pikardie“-Strecke (→ Abbildung 4-1).

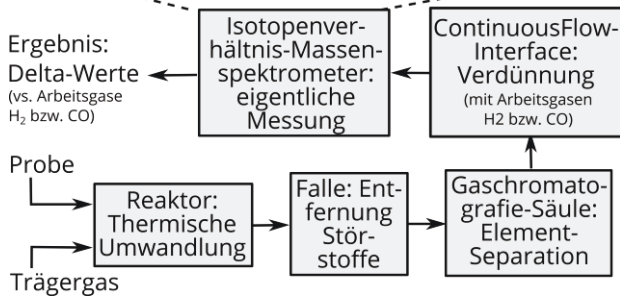
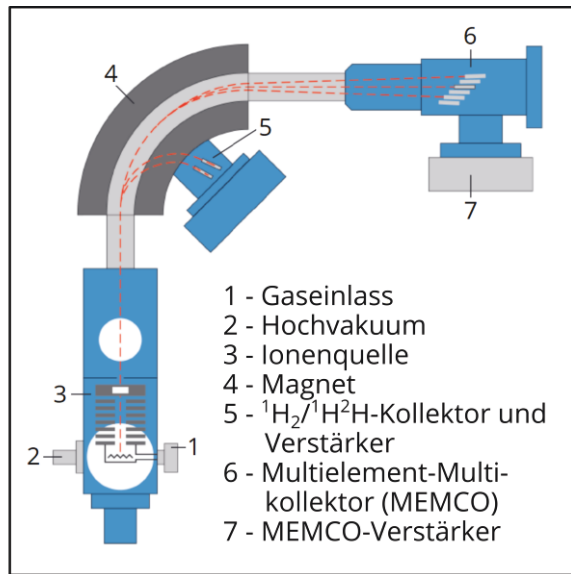
### 4.2.2 Messprinzip

Im Nachfolgenden werden die wichtigsten Eckpunkte der  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung mittels ‚High temperature conversion IRMS‘ (HTC-IRMS) beschrieben – mehr Details können z.B. in [DE GROOT \(2004\)](#) und [DUNN & CARTER \(2018\)](#) nachgeschlagen werden. Zentrales Bauteil einer IRMS-Analysestelle ist ein auf Isotopenverhältnisse spezialisiertes Massenspektrometer. Bei „Pikardie“ ist dies ein MAT 253 (→ Abbildung 4-2, Hersteller: Thermo Fisher Scientific GmbH). Der Gesamtablauf ist als Schema in Abbildung 4-3 dargestellt.

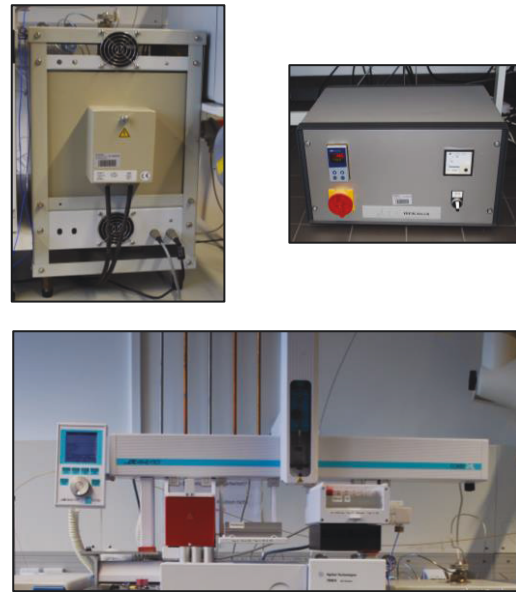
Physikalischer Hintergrund ist die Lorentzkraft, d.h. die von einem Magnetfeld definierter Feldstärke auf bewegte geladene Teilchen ausgeübte Kraft und die damit verbundene Ablenkung von einer geradlinigen Bahn (z.B. [TIPLER & MOSCA 2015](#)). Hierbei gilt, bezogen auf eine jeweils identische magnetische Feldstärke, dass leichtere Teilchen mehr abgelenkt werden als schwerere Teilchen. Bei IRMS wird dieses Prinzip genutzt, um die schwereren ( $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) von den leichteren Isotopenvertretern ( $^1\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}$ ) zu trennen. Hierzu ist es erforderlich, dass das zu untersuchende Material isoliert, d.h. frei von Störstoffen, und in ionisierter Form vorliegt (z.B. [DUNN & CARTER 2018](#)).



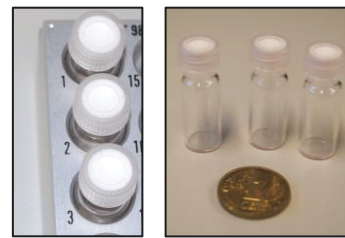
**Abbildung 4-2.** IRMS MAT 253 (Hersteller Thermo Fisher Scientific).  
[Eigenes Foto (auch folgende);  
Datum: 22.10.2019]



**Abbildung 4-3.** IRMS-Messprinzip. Grafik erstellt in Anlehnung an [DUNN & CARTER \(2018\)](#) unter zusätzlicher Verwendung eines schematischen Plans des IRMS-MAT-253-Systems (Produktdatenblatt, [THERMO FISHER SCIENTIFIC 2009](#), übersetzt und geringfügig angepasst).



**Abbildung 4-4.** Peripherie des MAT 253: Hochtemperatur-Pyrolyseofen inkl. Steuerung (oben, Hersteller: HekaTECH GmbH) mit Carbon-Chips-gefüllter Keramikröhre und Inlet für Autosampler (unten, Hersteller: CTC Analytics). [22.10.2019]



**Abb. 4-5** Probenflaschen vs. 10 Ct. [22.10.2019]

Entsprechend durchläuft das zu untersuchende Material (hier: die Wasserprobe) zunächst mehrere Probenvorbereitungsschritte in der Peripherie des Systems (→ Abbildungen 4-1 und insbesondere 4-4). Ein Teil der Wasserprobe (wenige  $\mu\text{L}$  pro Messung) wird zuerst aus den Probenahme-Vials (→ Abbildung 4-5; ca. 2 mL Gesamtvolumen) über eine Spritzenvorrichtung in einen Hochtemperaturpyrolyseofen transferiert. Dieser Transfer erfolgt computergesteuert über einen Autosampler (→ Abbildung 4-4, unten). Im Hochtemperaturpyrolyseofen erfolgt die thermische Umwandlung des Wassers zu gasförmigem Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) bei einer Temperatur von ca.  $1450^\circ\text{C}$  und unter stark reduzierenden Bedingungen ([DUNN & CARTER 2018](#)). Etwaige Störstoffe (z.B. Reaktionsprodukte aus thermischer Umwandlung) werden in Fallen entfernt; optional können Elemente bei Mehrfachmessungen via Gaschromatografie voneinander getrennt werden ([DUNN & CARTER 2018](#)). Der eigentliche Zugang zum IRMS-System erfolgt unter Hochvakuum – im Fall des genutzten IRMS-Systems über ein ConFlo-Interface (continuous flow). Die Ionenquelle ionisiert das zufließende Gas unter Hochspannung und beschleunigt die Ionen in Richtung des Magnetfeldes (→ Abbildung 4-3, oben). In indirekter Propor-



tionalität zur Masse werden die Teilchen abgelenkt ( $\rightarrow$  Lorentzkraft), treffen auf die exakt für die Elemente ausgerichteten Kollektorflächen (Faraday-Auffänger-Prinzip, [DUNN & CARTER 2018](#)) und werden registriert. Die Signale werden über die Software ISODAT (z.B. [THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. 2009](#)) ausgelesen. Im Vergleich zum Referenz-/Arbeitsgas wird dann die eigentliche Signatur basierend auf wiederholten Messungen ermittelt. Die Wiederholpräzision ( $\rightarrow$  UK 3.1.3) des für die Wasser-Stabilisotopenanalytik genutzten IRMS-Systems ist besser als  $\pm 1\text{‰}$  für  $\delta^2H$  bzw. besser als  $\pm 0,2\text{‰}$  für  $\delta^{18}O$  (Mittelwert basierend auf langjährigen Messungen laut [DEGENHARDT 2020](#)).

Anmerkung: Die Messungen der Stabilisotopensignaturen erfolgten durch Doreen Degenhardt (CTA des IGW).

#### 4.3 Konduktometrie zur Bestimmung des EC-Wertes

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit (EC) [ $M^{-1} L^{-3} T^3 I^2$ ] quantifiziert die Fähigkeit eines Stoffes zur Leitung elektrischen Stromes ([TIPLER & MOSCA 2015](#)). Für den Spezialfall wässriger Lösungen (Elektrolyte) erfolgt die Stromleitung über gelöste Kationen (+) und Anionen (–) verschiedener Ladungszahlen ( $\rightarrow$  Parameter  $k$  in Gleichung 3-1) – hier steht EC für den korrekteren Terminus „elektrolytische Leitfähigkeit“. EC kann als Summenparameter für den Mineralgehalt (Salinität) einer Flüssigkeit, d.h. für die Gesamtheit der gelösten Anionen und Kationen verstanden werden ([TIPLER & MOSCA 2015](#), [DIN EN 27888:1993](#)). Gemäß [VISCONTI ET AL. \(2004, 2010\)](#) wird der EC einer Bodenlösung mit  $j$  Ionentypen und unter Annahme chemischen Gleichgewichts und ausgeglichener Ladungsbilanz definiert als

$$EC = \sum_{i=1}^j |k_i| \times \lambda_i \times a_i \approx \sum_{i=1}^j |k_i| \times \lambda_i \times c_i \quad . \quad (4-1)$$

$\lambda_i$  [ $M^{-1} T^3 I^2 N^{-1}$ ] ist hierbei die Leitfähigkeit eines bestimmten gelösten Ions  $i$  der Ladung  $k_i$ ;  $a_i$  und  $c_i$  stehen für die Aktivitäten der Ionen bzw. die analytisch bestimmbaren Konzentrationen (jeweils [ $N L^{-3}$ ]). Aufgrund der Tatsache, dass dies sowohl Ionen gelöster konservativer als auch reaktiver Stoffspezies umfasst (z.B. [SINGHA ET AL. 2011](#), [MASTROCICCO ET AL. 2011](#)), ist der EC-Wert eine Messgröße, welche reaktiven Einflüssen unterliegt.

EC wurde in dieser Studie mittels Wechselstrom-Konduktometrie bestimmt. Diese Methode basiert auf der Messung des elektrischen Potentialunterschiedes  $U$  [ $M L^2 I^{-1} T^{-3}$ ] zwischen zwei in den Elektrolyten eingetauchten Spannungselektroden (mit definiertem Abstand zueinander) bei Anlegen eines definierten elektrischen Stromes  $I$  [ $I$ ] über eingetauchte Stromelektroden. Mittels des Ohm'schen Gesetzes (z.B. [DIN EN 27888:1993](#),  $U = R_{\Omega} \times I$ ) wird der Ohm'sche Widerstand  $R_{\Omega}$  [ $M L^2 I^{-2} T^{-3}$ ] ermittelt. Dessen Kehrwert entspricht dann der spezifischen, elektrischen Leitfähigkeit des untersuchten Elektrolyten.

Verwendet wurden die Sonden TetraCon 325 bzw. TetraCon 925 in Kombination mit den Handgeräten Cond 3110 bzw. Profiline 3630 IDS (alle vier Produkte: Fa. WTW). Es findet jeweils eine automatische Temperaturkompensation statt, wie in [DIN EN 27888:1993](#) beschrieben; die Referenztemperatur wurde in allen Labor- und Feldversuchen einheitlich

auf 25 °C gestellt. Neben der konduktometrischen Messung besteht auch die Möglichkeit, die Salinität und damit auch EC anhand analytisch bestimmter (Haupt)ionengehalte (TDS → „total dissolved solids“) zu berechnen (siehe z.B. [McNEAL 1981](#)). Diese Umrechnung erfolgt in erweiterter Form auch im Rahmen der Modellsimulationen in UK 6.6.

#### 4.4 Verfahren zur Bestimmung weiterer Messgrößen und Parameter

Neben  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  und EC wurde eine Vielzahl weiterer Messgrößen bestimmt; diese sind in Tabelle 4-5 gemeinsam mit dem genutzten Messverfahren und der jeweiligen Messgerätekombination gelistet. Im Zuge dessen, dass die Erfassung dieser Messgrößen (im Direktvergleich z.B. zur Stabilisotopenanalytik) recht unkompliziert abläuft und zudem weitestgehend standardisiert ist, wird auf eine detaillierte Erklärung der Verfahren verzichtet – der Leser sei auf die angegebenen Normen und Handbücher verwiesen.

**Tabelle 4-5.** Weitere Tracer-relevante Messgrößen (neben den Stabilisotopensignaturen).

Messgröße	Messverfahren	Messgerät(e)	Referenz/Norm
pH-Wert	elektrochemisches Messprinzip	Sonde SenTix 41 bzw. 940, gekoppelt an Handgerät WTW pH Meter ph323 bzw. an WTW Profiline 3630 IDS	<a href="#">DIN EN ISO 10523:2012</a>
Redoxpotential/-spannung	elektrochemisches Messprinzip	Sonde SenTix ORP, Handgerät WTW pH Meter ph323 bzw. an WTW Profiline 3630 IDS	<a href="#">DIN 38404-6: 1984</a>
Bromid-Konzentration	ISE-Prinzip (ionenselektive Elektrode)	Sonde WTW ISE Br 800, gekoppelt an WTW pH Meter ph323	<a href="#">WTW 2014</a>
Uranin-Konzentration	Fluoreszenzmessung über Spektralfluorimetrie	Sonde Albilia GGUN-FL24 (# 184), gekoppelt an Toughbook-Notebook	<a href="#">ALBILIA 2008</a>
diverse Anionen-Konzentrationen	Ionenchromatografie <sup>1</sup> , z.T. auch Atomabsorptionsspektrometrie <sup>2</sup>	Dionex IC-DX 120, z.T. auch Varian GmbH Z220/FS220	u.a. <a href="#">DIN EN ISO 10304-1:2009</a> , <a href="#">DIN 51401:2016</a>
div. Kationen-Konzentrationen	Atomabsorptionsspektrometrie <sup>2</sup>	Varian GmbH Z220/FS220	u.a. <a href="#">DIN 51401:2016</a>
Temperatur	Widerstandsmethode, Flüssigkeitsthermometer	diverse	-

<sup>1</sup> Messung erfolgte durch Doreen Degenhardt, <sup>2</sup> Messung erfolgte über Labor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft

Zur Beschreibung der Versuchssysteme bzw. der Feldstandorte wurden zudem mehrere geohydraulische und geochemische Parameter bestimmt (→ Tabellen 4-6 und 4-7). Dies erfolgte ebenfalls unter Berücksichtigung geltender Normen und Empfehlungen.

**Tabelle 4-6 | Teil 1 von 2.** Bestimmung geohydraulischer und geochemischer Parameter im Labor.

Parameter	Verfahren	Norm	Kommentar
geohydraulische Leitfähigkeit	Darcy-Versuch	<a href="#">DIN EN ISO 17892-1:2015</a>	je nach Sediment mit konstanter bzw. veränderlicher Potentialdifferenz
Kornverteilung	Nasssiebung in Kombination mit Sedimentation	<a href="#">DIN EN ISO 17892-4:2017</a>	Siebung → Lochsiebe ( $\geq 10$ mm) & maschineller Siebturm (6,3 cm - 63 $\mu\text{m}$ ), Sedimentation → Casagrande-Äräometer
Boden-pH-Wert	CaCl <sub>2</sub> -Methode	<a href="#">DIN EN 15933:2012</a>	-
Wassergehalt	Ofentrocknungsmethode	<a href="#">DIN EN ISO 17892-1:2014</a>	Temperatur für bindige Sedimente im Bereich von ~40 °C, ansonsten bei 105 °C

**Tabelle 4-6 | Teil 2 von 2.** Fortsetzung der Tabelle von der vorigen Seite.

Parameter	Verfahren	Norm	Kommentar
Glühverlust	Glühmethode	<a href="#">DIN 18128:2002</a>	Temperatur im Bereich von ca. 550 °C
Kalkgehalt	Gasometrische Messung nach Scheibler	<a href="#">DIN 18129:2011</a>	standardisierte Apparatur nach Scheibler (nur zur qualitativen Prüfung genutzt)
Kornrohdichte	Gaspyknometrie	<a href="#">DIN EN ISO 17892-3:2015</a>	über Quantachrome Ultrapycnometer 1000 (Heliumgas ist Arbeitsgas)
Lagerungsdichte	Trockenmasse-Volumen-Bezug	<a href="#">DIN 18126:1996</a>	jeweils im eigentlichen Versuchssystem bestimmt (→ u.a. Abschnitt 4.5)
Verteilungskoeffizienten <sup>1</sup>	Batchreaktorversuch	<a href="#">DIN 19529:2015</a>	zumeist mit Lichtschutz und bei ca. 10 °C Raumtemperatur im Überkopfschüttler

<sup>1</sup> Verfahren ist auch Vorlage für die Bestimmung der 24-h-Stabilität der verwendeten Tracer (→ Abschnitt 6.5)

**Tabelle 4-7.** Bestimmung geohydraulischer und geochemischer Parameter im Feld.

Messgröße	Verfahren	in Anlehnung an	Kommentar
geohydraulische Leitfähigkeit <sup>1</sup>	Kurz(zeit)-Pumpversuch	u.a. <a href="#">LANGGUTH &amp; VOIGT 2004</a>	an 5“-Grundwassermessstelle durchgeführt; Auswertung i.d.R. über Copper-Jacob-Verfahren (Typ I und II)
Grundwasserstandsmessung <sup>1</sup>	Kabellichtlot, Drucksensoren	u.a. <a href="#">LANGGUTH &amp; VOIGT 2004</a>	manuelle Messung i.d.R. nur als Referenz für Drucklogger-Messung
chemisches Milieu <sup>1</sup>	punktueller sowie repräsentative Probenahme	DVWK-Merkblätter 128 und 245 ( <a href="#">DVWK 1992, 1997</a> )	repräsentative Probenahme → Entnahme über Tiefbrunnenpumpe, Messung in Durchlaufmesszelle; punktueller Probenahme → i.d.R. über Schöpfer, z.T. auch Fußventilpumpe unterstützt von Peristaltikpumpe

<sup>1</sup> Parametererfassungen erfolgten z.T. im Rahmen der Lehre am Institut für Grundwasserwirtschaft als Teil von Feldpraktika

Weitere Parameter (wie z.B. Informationen zu Kapazitäten und Ionenbelegungen der Sedimentoberflächen, tiefenorientierte Erfassungen der hydraulischen Leitfähigkeit im Feld) wurden der Literatur entnommen (z.B. [KLOTZSCH ET AL. 2016](#), [HÄNDEL ET AL. 2016](#)) bzw. im Rahmen persönlicher Interviews erfragt (z.B. [TRITSCHLER 2018](#), [FICHTNER 2020](#)).

#### 4.5 Versuchsaufbauten auf Laborskala

Die in Tabelle 4-2 gelisteten Experimente auf Laborskala (LAB-Untersuchungen) beinhalten zum einen zeitlich begrenzte Wasser-Sediment-Tracer-Kontaktexperimente in quasi-0-dimensionalen Batchreaktorsystemen (LAB4 und LAB5, Abbildung 4-7), zum anderen Durchströmungsversuche mit Tracer-Eingaben variabler Dauer und Applikationsart.

Diese Standard-Durchströmungsexperimente (LAB1 bis LAB3) fanden unter Verwendung von idealisierten 1-D-Systemen mit sedimentgefüllten Laborversuchssäulen (→ Abbildungen 4-6, 4-8, 4-10 und 4-11) statt. Informationen zu diesen Experimentalsystemen sind in Tabelle 4-8 gelistet. Für eine belastbare Datenerhebung erfolgten alle genannten Experimente in Versuchsumgebungen mit klar definierten und im Rahmen der Möglichkeiten konstant gehaltenen Randbedingungen (wie z.B. Temperaturen, Mischungsverhältnisse, Durchströmungsraten). Die meisten Versuche wurden daher in einer Kühlzelle (Raum S84, Gebäude Chemie/Hydrowissenschaften, 2. BA, Hersteller: Viessmann) bei ca. 10 °C (mit Schwankungen im Bereich von ca. ±1 Kelvin) und mit Lichtschutz realisiert.

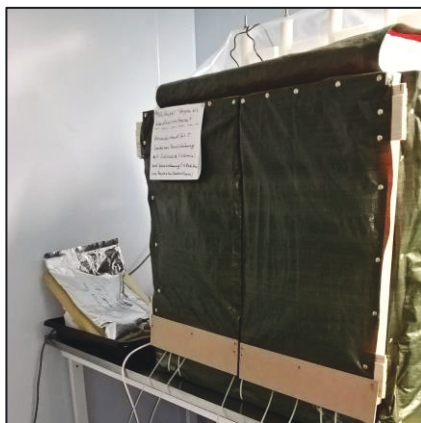
Zur Abschwächung von Temperaturschwankungen erfolgte eine zusätzliche Einhausung der Dauerexperimente in eine gedämmte Experimentalbox (→ Abbildung 4-6). Infolge technischer Gründe (u.a. Wartung der Kühlzelle) wurde an einigen Stellen der Wechsel der Versuchssysteme vorgenommen (z.B. Alternativsystem wie in Abbildung 4-8 gezeigt).

**Tabelle 4-8.** Übersicht zu den genutzten Experimentalsystemen (auf Laborskala).

Versuchsart	Kürzel	Versuchssystem (je Durchgang)	Versuchsumgebung
1D-Durchströmungsexperimente	LAB1	4 Versuchssäulen (L = 40 cm, d = 3,5 cm) <sup>1</sup>	Kühlzelle & Versuchsbox
	LAB2	1 Versuchssäule (L = 40 cm, d = 3,5 cm)	Kühlzelle & Versuchsbox
	LAB3	1+1 Versuchssäule (L = 40 cm, d = 3,5 cm) <sup>2</sup>	Standard-Thermostatschrank
Batchreaktor-experimente	LAB4	12 Glasflaschen à 500 ml, Überkopfschüttler	Kühlzelle
	LAB5	12 Glasflaschen à 500 ml, Überkopfschüttler	Kühlzelle
Exp. mit Sonderanford.	LAB6	1 Versuchssäule (L = 40 cm, d = 3,5 cm)	Standard-Laborumgebung
	LAB7	1 Versuchssäule (L = 100,6 cm, d = 3,75 cm)	Präzisionsthermostatschrank

<sup>1</sup> plus eine weitere Säule zu Vergleichszwecken bezüglich Strömungsbedingungen (aber keine Tracer-Messung)

<sup>2</sup> realisiert in zwei aufeinanderfolgenden Setups (Wechsel des Säulenfüllmaterials)



**Abbildung 4-6.** [LAB1, LAB2] Allseitig wärmegeämmte Versuchsbox zur Durchführung von Dauerexperimenten bei definierten Experimentalbedingungen (Eigenbau, mit 5 Halterungen für Experimente). Linkes bzw. rechtes Foto zeigen jeweils die Außenansicht der Box sowie den Blick ins Innere (hier: Aufsättigung von 5 Versuchssäulen ohne Messung). [Eigene Fotos; Datum: 18.11.2016]

**Abbildung 4-7.** [LAB4, LAB5] Überkopfschüttler (Hersteller KW) mit Dauerbetrieb-Funktion und insgesamt 12 Versuchsslots für Flaschen bis ca. 500 ml.

[Eigenes Foto; Datum: 18.11.2016]



Mit dem Ziel der Minimierung des Einflusses von Anwenderfehlern und zur Ermöglichung z.B. nächtlicher Datenerhebungen erfolgte die Probenahme am Säulenablauf während der Durchströmungsversuche über semi-automatisierte Systeme (→ Beispiel in Abbildung 4-8 (links); Zoom in Abbildung 4-9). Neben den Versuchsaufbauten nach weitestgehend klassischem Schema (→ LAB1 bis LAB5) wurden zwei Spezialsysteme geschaffen:

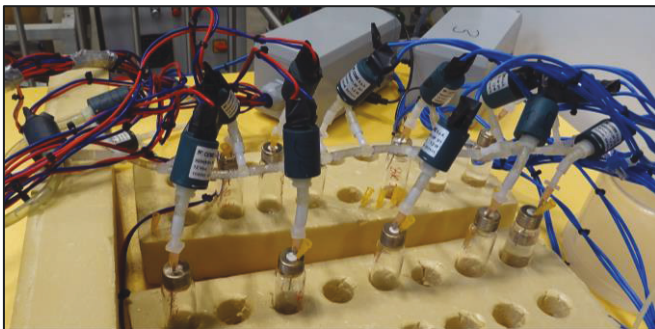


ein System zur Realisierung von zeitlich variablen Isotopensignaturen im Zustrom (→ Abbildung 4-10, LAB6) sowie ein Laborsäulen-Setup mit Präzisionstemperatursteuerung zur Untersuchung des Einflusses von Temperaturvariationen (→ Abbildung 4-11, LAB7).



**Abbildung 4-8.** [LAB5]. Verwendetes Alternativsystem (Thermostatschrank Hersteller Liebherr; Tür während Versuch geschlossen) zur Durchführung von Durchströmungsversuchen bei definierten Experimentalbedingungen. Im linken Bereich ist eine computergesteuerte Probenahmeeinrichtung zu sehen (→ Zoom in Abbildung 4-9).

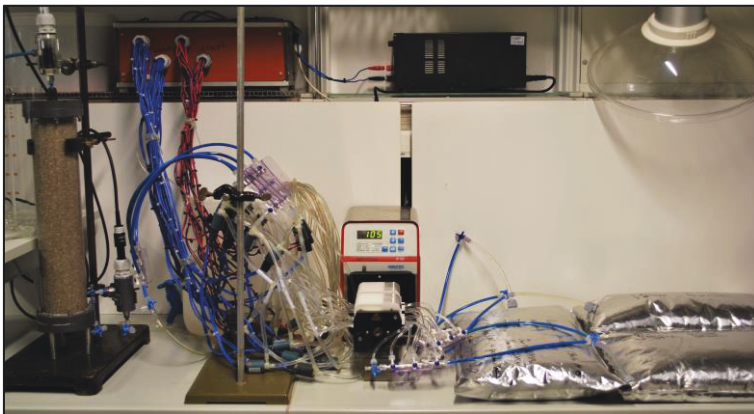
[Eigenes Foto; Datum: 07.02.2017]



**Abbildung 4-9.** Computergesteuerte Probenahmeeinrichtung, realisiert über mehrere in Reihe geschaltete 12V-Magnetventile und Relaiskarte.

Prinzip: Im Wechsel werden entweder der Abstrom (letztes Ventil in Reihe) oder aber der Zugang zu einer ausgewählten Probenahme-Flasche freigegeben (Totvolumen wird berücksichtigt). Zwischen zwei Probenahmen muss der Abstrom so lange aktiv bleiben, bis das Schlauchvolumen komplett ausgetauscht wurde.

[Eigenes Foto; Datum: 07.02.2017]

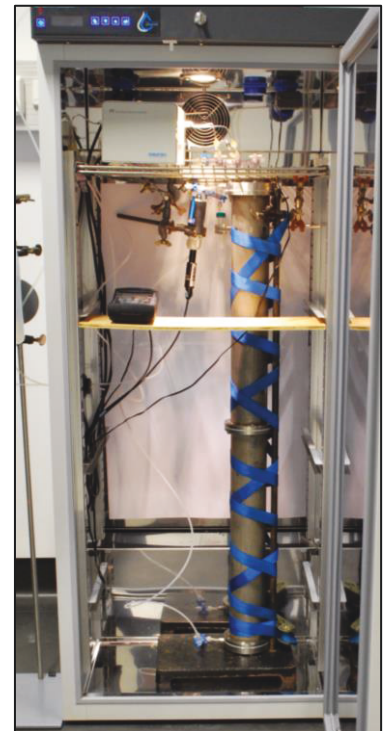


**Abbildung 4-10 (oben).** [LAB6]. Versuchsssetup zur Realisierung variabler Zustrom-Isotopensignaturen über Magnetventil-Netzwerk zur Simulation natürlicher Fluktuationen.

[Foto © Valeria Hensel; Datum: 20.06.2017]

**Abbildung 4-11 (rechts).** [LAB7]. Präzisionsthermostatschrank inklusive Versuchssäule aus Edelstahl zur Untersuchung des Einflusses von Temperaturvariationen.

[Eigenes Foto (erstellt unter Mithilfe von Thomas Krause); Datum: 26.10.2018]



Weitere Informationen zu den Laborversuchen (z.B. Durchflussraten, Mischungsverhältnisse der Batchversuche, Konzentrationen) können den Kapiteln 6 bis 8 entnommen werden bzw. z.T. auch den veröffentlichten Journalartikeln.

## 4.6 Feldstandorte

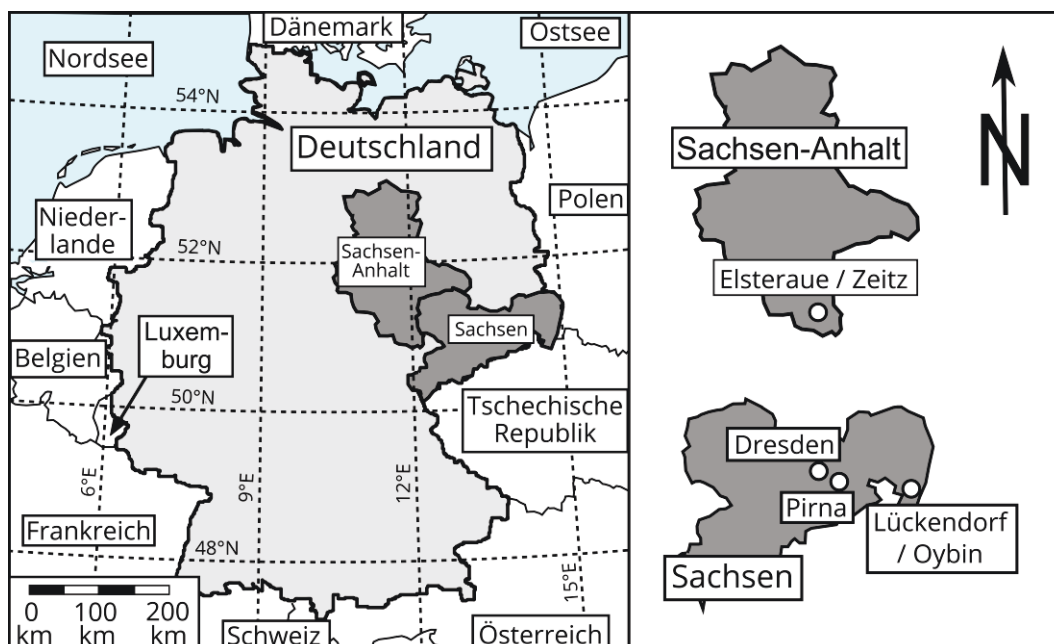
### 4.6.1 Überblick inklusive Karte

Wie bereits in Tabelle 4-3 gelistet, wurden insgesamt drei Versuche mit Isotopenmarkierung auf kleiner Feldskala durchgeführt – diese dienten zum einen der experimentellen Abschätzung notwendiger Markierungsmittelmengen, zum anderen der testweisen Übertragung der Laborskala-Erkenntnisse auf die Feldskala. Diese Versuche erfolgten in Elsteraue / Zeitz, Sachsen-Anhalt, und in Pirna-Copitz, Sachsen. Weitere Standorte dienten u.a. der Gewinnung von Sedimenten und Niederschlagswasser. Letzteres erfolgte über Niederschlagswassertotalisatoren mit Evaporationsschutz (kombinierte Paraffinöl-Tischtennisball-Methode) gemäß GNIP-Empfehlung (IAEA & GNIP 2014). Beide Standorttypen sind in Tabelle 4-9 gelistet. Die Hauptstandorte werden anschließend beschrieben.

**Tabelle 4-9.** Standorte für Feldexperimente („Fex“) und Niederschlagswassersammlung („Nws“, z.T. basierend auf [BINDER ET AL. 2019B](#)), z.T. auch genutzt für Materialbeschaffung oder als Modellreferenz.

Ort	Koordinaten	Höhenlage	Fex	Nws	Relevanz für Untersuchungen
Pirna-Copitz, Sachsen <sup>1</sup>	50°57'57" N 13°55'24" E	ca. 118 m. ü. NN	X	X	LAB1, LAB2, LAB3, LAB4, LAB5, FELD2, FELD3, MOD1, MOD2, MOD3
Elsteraue / Zeitz, Sachsen-Anhalt	51°04'33" N 12°12'26" E	ca. 150 m. ü. NN	X	X	FELD1
Dresden, Sachsen	51°01'39" N 13°43'48" E	ca. 142 m. ü. NN		X	LAB2, LAB3, LAB4, LAB6, FELD3, MOD1
Lückendorf / Oybin, Sachsen <sup>2</sup>	50°49'24" N 14°46'00" E	ca. 424 m. ü. NN		X	LAB3, LAB4

<sup>1</sup> Niederschlagswassersammlung erfolgte im Rahmen der Monitoring-Studie [TRITSCHLER ET AL. \(2019\)](#), <sup>2</sup> Niederschlagswassersammlung über Dritte – eine ausgewählte Rückstellprobe wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt



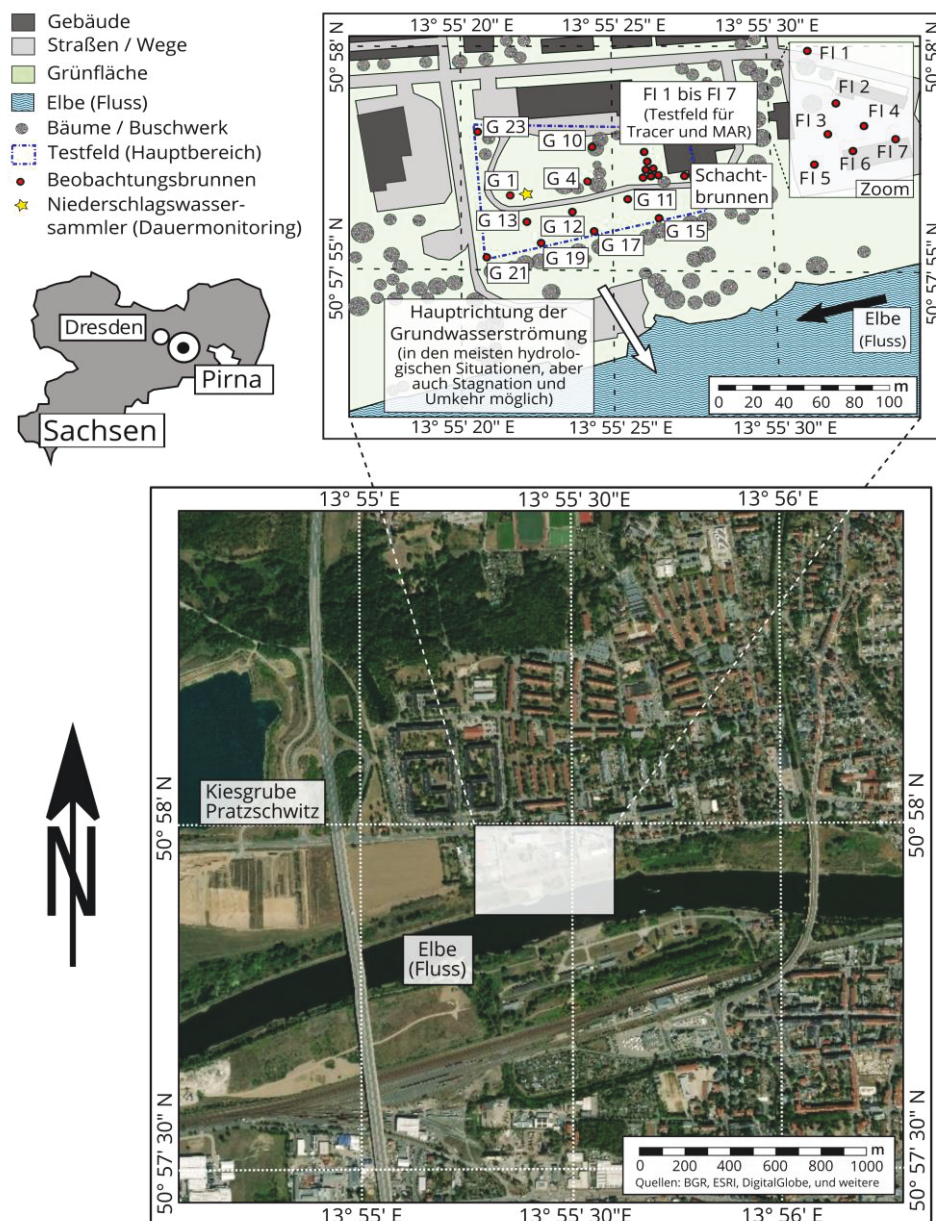
**Abbildung 4-12.** Deutschlandkarte mit Feldstandorten dieser Studie – in Bezug auf Tabelle 4-9. Grafik teilweise aus [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) übernommen (übersetzt und erweitert). [Lizenzrechtlicher Hinweis: Die Karte wurde basierend auf allgemein zugänglichen Informationen zu den Grenzen der Bundesrepublik Deutschland und deren Nachbarländern (Namen als Kurzform) selbst gezeichnet.]



#### 4.6.2 Lehr- und Forschungsfeld „Grundwasserwirtschaft“ der TU Dresden

Das Lehr- und Forschungsfeld „Grundwasserwirtschaft“ (→ Abbildung 4-13) der TU Dresden fungiert als zentraler Bezugspunkt für die meisten in dieser Arbeit getätigten Untersuchungen (siehe auch Tabelle 4-9) und wird nachfolgend im Detail beschrieben. Das Testfeld wurde im Verlauf des Jahres 2008 auf dem Außengelände des Instituts für Abfall- und Kreislaufwirtschaft (Pratzschwitzer Str. 15, 01796 Pirna, Sachsen) errichtet.

Etwa 20 km südöstlich der sächsischen Landeshauptstadt Dresden in rechtsseitiger Ufernähe der „Elbe“ gelegen, weist der Standort ein gemäßigtes humides Klima auf. Die mittlere jährliche Niederschlagshöhe liegt knapp unter 700 mm ([TRITSCHLER ET AL. 2019](#), [BINDER ET AL. 2019B](#)). In unmittelbarer Nähe (linksseitiges Ufer) befindet sich ein Flusspegel.



**Abbildung 4-13.** Luftbild der Umgebung des Testfeldstandortes in Pirna-Copitz, Sachsen, sowie schematische Karte des Testfeld-Bereiches. Luftbild: Geoviewer des BGR (→ [BGR 2019](#)), ergänzt um Koordinaten und Maßstab. Schematische Karte aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) entnommen und übersetzt.

Gemäß Einordnung der [BGR \(2016\)](#) zählt der Standort zum hydrogeologischen Raum des Elbtalgrabens; dieser ist Teil des Großraumes „Südostdeutsches Grundgebirge“ ([BGR 2019](#)). Geprägt ist der Untergrund im Bereich Pirna mehrheitlich durch quartäre Porengrundwasserleiter, welche sich im obersten Grundwasserleiter (Schwerpunkt dieser Studie) aus glaziofluviatilen und fluviatilen Fein- bis Grobkiesen mit jeweils deutlich wechselnden Anteilen an Sanden aus der Weichsel- und Saale-Kaltzeit zusammensetzen ([BGR 2016](#), auch [DIETZE & DIETRICH 2012](#)). Geohydraulische Leitfähigkeiten (bestimmt über eine Kombination aus Siebanalysen, Direct-Push-(DP)-Verfahren und Kurzzeit-Pumpversuchen) decken im Bereich des Grundwasserleiters eine Bandbreite von ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  m s<sup>-1</sup> ab (z.B. [DIETZE & DIETRICH 2012](#), [BGR 2019](#)), z.T. auch leicht höher mit niedrigen  $10^{-2}$  m s<sup>-1</sup>-Werten (z.B. [BINDER ET AL. 2019A](#) → Kurzzeit-Pumpversuch). Die *K*-Wert-Verteilungen und die Mächtigkeit des Grundwasserleiters am Standort Pirna sind hochvariabel. Letztgenannte liegt im Durchschnitt bei etwa 3 m bis 5 m (z.B. [HÄNDEL ET AL. 2016](#)).

In den Talauen der Region bildet schluffiger Auelehm eine vergleichsweise geringmächtige Überdeckung (wenige Meter) und führt so zu halbgespannten Verhältnissen (u.a. [BGR 2016](#), [BGR 2019](#), [DIETZE & DIETRICH 2012](#), [BINDER ET AL. 2019A](#)). Diese Überdeckung (ca. Geländeoberkante (GOK) bis ca. 7,5 m unter GOK) ist mit deutlich geringeren *K*-Werten ausgestattet; teilweise treten Werte deutlich unter  $10^{-7}$  m s<sup>-1</sup> auf (u.a. [DIETZE & DIETRICH 2012](#)). Im Bereich des Testfeldes selbst sind in den obersten Lagen (ca. 2 m bis 4 m unter GOK) zusätzlich anthropogene Aufschüttungen verschiedener Art wie z.B. Bauschutt zu finden ([DIETZE & DIETRICH 2012](#), [HÄNDEL ET AL. 2016](#)). Das vorherrschende Druckpotential am Standort ist nahezu direkt an den Pegelstand der Elbe gebunden – entsprechend häufig kommt es zu erheblichen Variationen des hydraulischen Gradienten und damit der Strömungsgeschwindigkeit (z.B. [HÄNDEL ET AL. 2016](#) sowie Versuch in Abbildung 1-1). Die Hauptströmungsrichtung ist in der Abbildung 4-13 vermerkt; die Grundwasserstände schwanken je nach hydrologischer Situation bis zu 2 m ([FICHTNER 2020](#)).

Das Grundwasser in der Region wird der hydrochemischen Gruppe der erdalkalisch-sulfatischen bis sulfatisch-karbonatischen Wässer zugeordnet ([BGR 2019](#)). Laut Datenbank des [BGR \(2019\)](#) schwanken die pH-Werte des Grundwassers im Bereich 5,3 bis 7,9 (5%- und 95%-Quantile) bei einem Medianwert von ca. 6,6; eigene Messungen direkt am Testfeld ([BINDER ET AL. 2019B](#)) schwanken zwischen 6,1 und 6,5 (Median: 6,3). Elektrolytische Leitfähigkeiten von Grundwässern in der Region um das Testfeld erreichen Werte zwischen 0,35 und 0,66 mS cm<sup>-1</sup> bei 25 °C (z.B. [BINDER ET AL. 2019B](#), [BGR 2019](#), [IDA 2020](#)).

Die Niederschlagswasser-Stabilisotopensignatur am Standort unterliegt deutlichen Schwankungen (→ Tabelle 4-10). Infolge des Versickerungsprozesses kommt es zu einer Abschwächung der Amplitude im Grundwasser ([BINDER ET AL. 2019A](#)) um 89% bis 93%. Unter Berücksichtigung der mittleren Präzisionswerte des verwendeten IRMS-Systems ( $\delta^2\text{H}$ : besser als  $\pm 1,0\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}$ : besser als  $\pm 0,2\text{‰}$ ) ist jedoch erkennbar, dass die kritische Teufe (→ UK 3.2.3) im oberen Grundwasserleiter noch nicht erreicht wurde.



**Tabelle 4-10.** Bandbreiten für Stabilisotopensignaturen des Niederschlages und des Grundwassers am Testfeld Pirna (Messstelle G12) sowie Vergleich mit dem Kriterium „ $2\sigma$ “ der kritischen Teufe. Wöchentliche Messung im Zeitraum von Januar bis Dezember 2016. Monitoring primär durchgeführt im Rahmen der Dissertation [TRITSCHLER \(2019\)](#), in Teilen auch erwähnt in [BINDER ET AL. \(2019A\)](#).

	Niederschlagswasser <sup>1</sup>		Grundwasser <sup>2</sup>	
	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs. VSMOW2)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW2)	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs. VSMOW2)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW2)
<b>Maximum</b>	-21,1	-3,0	-59,3	-8,3
<b>Minimum</b>	-89,1	-12,6	-63,9	-9,4
<b>Untersch.</b>	68 × Präzision	48 × Präzision	(4,5 × Präzision) > 2	(5,5 × Präzision) > 2

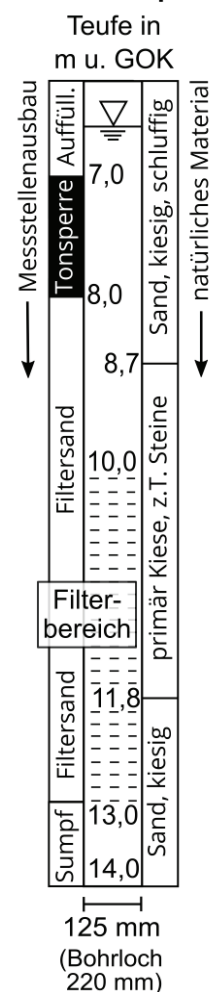
<sup>1</sup> Werte bezogen auf flüssigen Niederschlag (Regen) bzw. natürlich geschmolzenen Schnee

<sup>2</sup> erfasst an Messstelle G12 (siehe nachfolgende Erklärung) in einer Teufe von ca. 10 m bis 12 m u. GOK

Im Rahmen der Ersteinrichtung wurden 11 Grundwasserbeobachtungsmessstellen mit 1" Innendurchmesser durch das Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ gesetzt (siehe [DIETZE & DIETRICH 2012](#)); dies erfolgte über Verdrängung des natürlich anstehenden Materials mittels DP-Technologie (z.B. [LEVEN ET AL. 2011](#)). Diese Messstellen (in Abbildung 4-13 mit „G“ sind bis in die vadose Zone verfiltert und weisen keinen separaten Ringraum auf. Sie werden nur für die Erfassung des Grundwasserstandes sowie für punktuelle Probenahmen eingesetzt. Das Monitoring des Grundwasserstands erfolgt über eingehängte Drucksensoren und wird seit ca. 2014 durch die Nachwuchsforschergruppe INOWAS (→ [INOWAS 2020](#)) betrieben ([FICHTNER 2020](#)). In Ergänzung wurden 2016 sieben Grundwasserbeobachtungsmessstellen (in Abbildung 4-13 (Zoom) mit „FI“ markiert) mit 5" Innendurchmesser durch die Brunnenbau Wilschdorf GmbH (→ Abbildung 4-14) errichtet ([FICHTNER 2020](#)). Die Filterstrecke erstreckt sich über ca. 3 m im Bereich des oberen Grundwasserleiters (ca. von 10 m bis 13 m u. GOK). Für die Untersuchungen dieser Arbeit standen lediglich die Messstellen FI 5 (FELD2) und FI 7 (FELD3) zur Verfügung. Hier wurden auch Kurzzeit-Pumpversuche zur Bestimmung des *K*-Wertes getätigt.

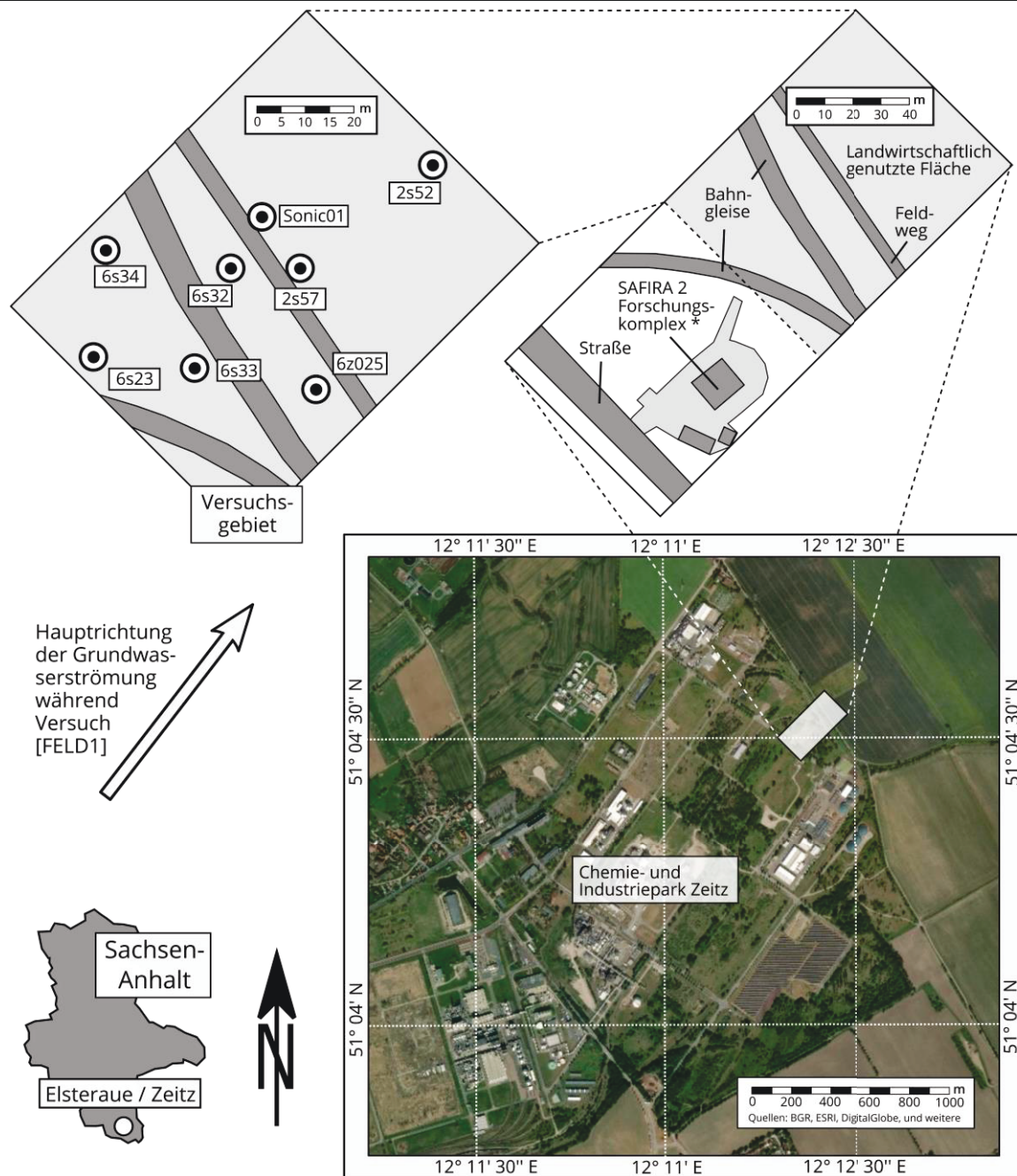
**Abbildung 4-14.** Ausbau der 5"-Grundwasserbeobachtungsmessstellen am Beispiel der Messstelle „FI 7“ im Bereich des Brunnenfelds. [Grafik entnommen aus [BINDER ET AL. \(2019A\)](#), erweitert. Daten: [BRUNNENBAU WILSCHDORF GMBH \(2016\)](#)].

**Profil am Bsp. FI 7**



#### 4.6.3 Standort des Ökologisches Großprojektes (ÖGP) „Ehemaliges Hydrierwerk Zeitz“

Als zweiter Versuchsstandort wurde der Abstrombereich der SAFIRA II-Anlage auf dem ehemaligen Werksgelände des rückgebauten Hydrierwerkes Zeitz gewählt (→ Abbildung 4-15). Der eigentliche Versuchsbereich ist Teil der mehrfach kontaminierten Megasite „Ökologisches Großprojekt Zeitz“ (ÖGP Zeitz), welches sich am Südrand des Weißelsterbeckens nahe den Gemeinden Elsteraue und Zeitz, Sachsen-Anhalt, und ca. 40 km süd- bis südwestlich der Großstadt Leipzig, Sachsen, befindet (z.B. [GÖDEKE ET AL. 2004](#)).



\* ehemalige Anlage, 2019 zurückgebaut (während des Versuches FELD1 noch in Betrieb befindlich)

**Abbildung 4-15.** Luftbild der Umgebung des Testfeldstandortes in Elsteraue / Zeitz, Sachsen-Anhalt, sowie schematische Karte des Testfeld-Bereiches. Luftbild: Geoviewer des BGR (→ [BGR 2019](#)).

Ebenso wie das Pirna'er Testfeld ist dieser Standort von Porengrundwasserleitern geprägt. Insgesamt können zwei Hauptstockwerke unterschieden werden: der obere ungespannte Grundwasserleiter des Quartärs und der darunterliegende gespannte Grundwasserleiter des Tertiärs ([BOPP ET AL. 2004](#)). Diese sind durch eine sehr unregelmäßige Schichtung aus Braunkohleflöz-Schluff-Bänderton-Komplexen voneinander getrennt (u.a. [BGR 2016](#), [KLOTZSCH ET AL. 2016](#), [BOPP ET AL. 2004](#), [SCHIRMER ET AL. 2006](#)). Obwohl noch in Sachsen-Anhalt gelegen, gehört der Bereich aus hydrogeologischer Sicht zur sogenannten „Thüringischen Senke“ (Großraum „Mitteldeutsches Bruchschollenland“) ([BGR 2016](#)).

Relevant für das durchgeführte Feldexperiment (FELD1) ist nur der obere Grundwasserleiter. Dieser besteht mehrheitlich aus Kiesen und Sanden aus den Elster- und Saale-Kaltzeiten (GÖDEKE ET AL. 2004); bereichsweise können organische Einlagerungen (Braunkohle) auftreten (u.a. BGR 2016, SCHIRMER ET AL. 2006). Hauptvorfluter der Region ist die Weiße Elster (SCHIRMER ET AL. 2006). Die hydraulische Situation in der Region ist durch erhebliche anthropogene Einflüsse (Tagebau inkl. Nachsorge) geprägt (z.B. BGR 2016). Für weiterführende Informationen zur sehr komplexen Hydro(geo)logie des Standortes sei im Weiteren auf die Arbeiten von SCHIRMER ET AL. (2006) und GÖDEKE ET AL. (2004) verwiesen.

Hydrochemisch beurteilt gehört das Grundwasser am Standort zur Gruppe erdalkalischer Wässer. Elektrische Leitfähigkeiten schwanken zwischen 0,25 und 2,15 mS cm<sup>-1</sup> (5%- bzw. 95%-Quantile) bei einem Median von 0,74 mS cm<sup>-1</sup> (BGR 2019) – diese Schwankungsbreite erschwert Salzungsversuche erheblich. Im Mittel liegen die pH-Werte des Grundwassers bei 7,1 (5%-Quantil: 6,2; 95%-Quantil: 8,1) (BGR 2019). Die Isotopensignaturen des Grundwassers schwanken zwischen -62,4‰ und -59,1‰ vs. VSMOW2 (Median: -61,7‰) bei  $\delta^2H$  und zwischen -8,9‰ und -8,4‰ vs. VSMOW2 (Median: -8,7‰) bei  $\delta^{18}O$  (Datenbasis: 3 Stichlagsmessungen mit jeweils ca. 6 bis 8 Monaten Abstand; 3 Messstellen). Niederschlagssignaturen an der nächstgelegenen GNIP-Station (Leipzig, jeweils 5%- und 95%-Quantile) variieren zwischen -95,9‰ und -31,8‰ (Median: -57,2‰) für  $\delta^2H$  und zwischen -13,3‰ und -4,8‰ (Median: -8,3‰) für  $\delta^{18}O$ , jeweils vs. VSMOW. Eigene Regenwasser-Analysen (6 Termine in 2016) am Standort zeigen eine gute Übereinstimmung.

Der Versuch „FELD1“ fand an der mittels Sonic-Drill-Verfahren (PATENT US5562169A) erstellten 2“-Beobachtungsmessstelle im direkten Abstrombereich der damaligen „SAFIRALL“-Forschungsanlage statt (→ Abbildung 4-15). Die Messstelle ist von 15 m bis 20 m unter GOK verfiltert; vertikale Flowmeter-basierte K-Wert-Messungen (durch UFZ/MET) lassen auf Werte zwischen 10<sup>-5</sup> m s<sup>-1</sup> und 10<sup>-4</sup> m s<sup>-1</sup> schließen (u.a. KLOTZSCH ET AL. 2016).

## 4.7 Modellsysteme / Modellcodes

### 4.7.1 Codes für Planung / Auswertung von Markierungsversuchen sowie Parameterstudien

In Bezugnahme auf die Erläuterungen in Abschnitt 2.3.1 sind die aktiv in dieser Arbeit genutzten Planungs- und Auswertungsansätze in Tabelle 4-11 gelistet. Details zur Nutzung können den jeweiligen Versuchen (→ Tabellen 4-1 bis 4-5) entnommen werden.

**Tabelle 4-11 | Teil 1 von 2.** Genutzte Planungs- und Auswertungsmethoden.

Gruppe	Methodik	Referenz	Kommentar zur Nutzung
Grafisch-analytische Verfahren	direktes Summenkurvenverfahren	Käss 2004 und weitere	insbesondere t <sub>50%</sub> -Methode; nur für Erstabschätzung der Transportparameter (u.a. n <sub>m</sub> )
	Wahrscheinlichkeitsnetz	NITSCH 1981	grafischer Vergleich der Durchbruchkurven bei LAB7 (Temperaturabhängigkeit); weiterentwickelte Version mit DDMT-Kopplung (in Excel) <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nutzung eines modifizierten Rechenkerns bzw. eines Excel-Worksheets, welche im Rahmen zweier F&E-Projekte am Institut für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden unter aktiver Mitwirkung des Autors dieser Arbeit entwickelt wurden

**Tabelle 4-11 | Teil 2 von 2.** Fortsetzung der Tabelle von der vorigen Seite.

Gruppe	Methodik	Referenz	Kommentar zur Nutzung
Analytische Verfahren	Lösungsgleichungen für ADE-Transport	<a href="#">VAN GENUCHTEN &amp; ALVES 1982</a>	Grobplanung aller Laborexperimente außer LAB4 und LAB5; umgesetzt in Prog.-Sprache C#.Net <sup>1</sup>
	Lösungsgleichungen für gängige Tracer-Versuchsmethoden	<a href="#">LUCKNER ET AL. 1987</a>	z.B. Injektionsbrunnentest; Grobplanung der Feldexperimente FELD2 und FELD3; umgesetzt in Programmiersprache C#.Net <sup>1</sup>
	Lösungsgleichungen für Transport im doppelporösen Medium	<a href="#">TORIDE ET AL. 1993</a> , z.T. auch <a href="#">TORIDE ET AL. 1995</a>	primär Nutzung des Ansatzes ‚Dual Domain Mass Transfer‘ (DDMT) unter Annahme einer geschwindigkeitsunabhängigen Porenraumverteilung; umgesetzt in Programmiersprache C#.Net <sup>1</sup>
	CXTFIT (STANMOD-Version)	<a href="#">ŠIMŮNEK ET AL. 1999</a>	Hauptauswertungstool für die vergleichenden Laborexperimente LAB1 bis LAB3; ADE und DDMT werden unterstützt; beinhaltet umfangreiche Funktionen für automatische Inversmodellierung
Numerische Verfahren	MODFLOW-2005 mit MT3DMS 5.3	<a href="#">HARBAUGH ET AL. 2005</a> , <a href="#">ZHENG &amp; WANG 1999</a>	Parameterermittlung bei Feldskala-Versuchen FELD1 & FELD3; gekoppelte, Temperatur-bezogene Auswertung des Versuchs LAB7

<sup>1</sup> wie zuvor

Des Weiteren wurden die in Tabelle 4-12 gelisteten Software-Codes im Rahmen von Parametervariationsstudien sowie zur Demonstration von Zusammenhängen eingesetzt; der Bezug zu realen Messdaten ist hier nicht oder nur vereinfacht vorhanden.

**Tabelle 4-12.** Modellansätze für Modellstudien, z.T. mit Bezug zu Realexperimenten.

Gruppe	Methodik	Referenz	Kommentar zur Nutzung
Analytische Verfahren	CXTFIT 2.0 (EXCEL-Version)	<a href="#">TANG ET AL. 2010</a>	Monte-Carlo-Analyse (Mod1); angepasste ADE-Version ohne Inversmodellierung genutzt
Numerische Verfahren	MODFLOW-2005 mit MT3DMS 5.3	wie in Tabelle 4-11	reine Vorwärtssimulation zur Abschätzung der Injektionsmengen (Mod3)
	PhreeqC 3	<a href="#">PARKHURST &amp; APPELO 2013</a>	Parameterstudie Mod2; Nutzung der internen Funktion zur Berechnung des EC-Wertes

#### 4.7.2 Computergestützte Inversmodellierung

Wie in Abbildung 2-4 schematisch dargestellt, besteht das Ziel der Inversmodellierung im Finden der Best-Fit-Kombination aus Strömungs-, Transport- und Reaktionsparametern, d.h. diejenige Kombination, welche das untersuchte System mathematisch (und nach Möglichkeit auch physikalisch) am besten beschreibt. Mit wenigen Ausnahmen, welche eine direkte Extraktion der Parameter mittels grafisch-analytischer Verfahren (→ Tabelle 4-11) erlauben, erfolgt dies in dieser Arbeit i.d.R. iterativ durch eine schrittweise Variation der Parameter zur Reduktion der Residuen zwischen beobachteten Experimentaldaten einerseits und Simulationsdaten andererseits. Aufgrund der recht hohen Anzahl der jeweils anzupassenden Parameter war die manuelle Optimierung per Hand nur selten objektiv möglich (mit Ausnahme weniger rein konservativer Experimente in 1-D in LAB1). Infolge dessen wurden die Inversmodellierung i.d.R. computergestützt durchgeführt, jeweils mit Feinjustierungen bezüglich der Optimierungsparameter und unter Vorgabe realistischer Startwerte (u.a. zur Vermeidung fehlerhafter Optimierungsläufe).



Für die 1D-Laborskala-Untersuchungen (→ Durchströmungsversuche) wurde mehrheitlich die in der Programmsuite STANMOD direkt implementierte Optimierungsfunktion eingesetzt; diese basiert auf der nichtlinearen Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach [MARQUARDT \(1963\)](#). Es wird sowohl die Anpassung an ADE- als auch an DDMT-basierte Transportsysteme erlaubt, jeweils mit und ohne reaktive Prozesse wie Abbau, Sorption und Produktion (→ Abschnitt 2.1.4). Feldversuch FELD1 wurde über einen Random-Walk-Ansatz ausgewertet (Details in [KLOTZSCH ET AL. 2016](#)). Für die Inversmodellierung des abschließenden Feldversuches FELD3 sowie des Laborskala-Versuchs LAB7 wurde die Optimierungssuite PEST ([DOHERTY & HUNT 2010](#), [DOHERTY 2015](#)) in der netzwerkfähigen, parallelierten Variante BeoPEST ([HUNT ET AL. 2010](#), [SCHREÜDER 2009](#)) eingesetzt. PEST ermöglicht verschiedene z.B. Gradienten-basierte sowie globale Optimierungsverfahren ([DOHERTY 2018](#)). Die Kopplung an die Modelle erfolgt über nicht-binäre, d.h. Text-basierte Eingangsparameter- und Ergebnisdateien. Hier sind jeweils ein weitestgehend starrer Aufbau und einheitliche Kodierung erforderlich. Die Kodierung basiert auf Standard-ASCII (American Standard Code for Information Interchange). Der notwendige Transfer zwischen den numerischen Simulationsergebnissen mit z.T. veränderlicher Struktur und PEST erfolgt über zwischengeschaltete Python-Skripte (z.B. [VAN ROSSUM & DRAKE 2006](#)) unter Verwendung der FloPy-Erweiterung ([BAKKER ET AL. 2016](#)).

#### 4.7.3 Statistische Verfahren

Statistikberechnungen einfacher Art (→ Bestimmung von Maxima, Minima, Mittelwerten, Medianwerten und verschiedenen Quantilen) erfolgten primär über die in Microsoft® Office Excel direkt integrierten Funktionen. Im Falle komplexerer Datenanalysen (z.B. Korrelationsanalysen in Abschnitt 6) und bei sehr großen Datenmengen (z.B. im Rahmen der GNIP-/DWD-Analysen in Abschnitt 5) wurde jedoch auf die fortgeschrittenen Fähigkeiten der Statistiksprache *R* ([R CORE TEAM 2019](#), Versionen 3.5 und 3.6) sowie auf mehrere Erweiterungsmodule zurückgegriffen. Letztere sind in Tabelle 4-13 gelistet.

**Tabelle 4-13.** Angewandte statistische und unterstützende Verfahren unter Nutzung der Sprache *R*.

Aufgabe	R-Modul	Referenz	Kommentar zur Nutzung
Datensatz-Import	foreign	<a href="#">R CORE TEAM 2019</a>	Import von bereitgestellten Dateien aus Informationssystemen (i.d.R. im xlsx-, xls- & csv-Format) → DAT1, DAT2, z.T. auch für statistische Analyse in LAB1 verwendet
Regression und Korrelation	car	<a href="#">FOX &amp; WEISBERG 2011</a>	quantitative Analyse der Zusammenhänge der Durchbruchkurven verschiedener Tracersubstanzen (inklusive Matrixdarstellung) → LAB1
Berechnung von Gütekriterien	hydroGOF	<a href="#">ZAMBRANO-BIGIARINI 2017</a>	Berechnung von ‚Root Mean Square Error‘ (RMSE), ‚Mean Absolute Error‘ (MAE), gewichtetes Bestimmtheitsmaß ( $wR^2$ ) und ‚Index of Agreement‘ → LAB1
Datenfilterung und Auswertung	dplyr	<a href="#">WICKHAM ET AL. 2018</a>	Sortierung und Bewertung umfangreicher DWD- und GNIP-Datensätze → DAT1, DAT2
Werte-Extra- und Interpolation	Qtiplot (StandAlone-Version 1.0.x)	<a href="#">VASILIEF 2019</a>	Nutzung der integrierten Akima-Spline-Interpolationsverfahren als Grundlage für Regression-/Korrelationsanalyse und für Berechnung der Gütekriterien → LAB1

#### 4.8 Weitere Hinweise zu den Untersuchungen

In Bezugnahme sowie in Ergänzung zu den Definitionen in den Theorie-Kapiteln sowie den bisherigen Methodik-Unterkapiteln 4.1 bis 4.7 werden einige Begriffe etc. bezüglich ihrer Verwendung in der Arbeit spezifiziert. Diese Nomenklaturen kommen an verschiedenen Stellen der Untersuchungen in den Kapiteln 5 bis 8 zum Einsatz.

- ◆ Messwerte der Stabilisotopensignaturen, welche durch Dritte (d.h. außerhalb dieser Arbeit) erhoben wurden, beziehen sich im Normalfall auf die internationale Primärstandard-Kombination VSMOW und SLAP (ohne Zahl), insofern nicht gesondert angegeben. Eigene Messungen beziehen sich hingegen auf die aktuell verfügbare und am IGW genutzte Nachfolge-Standard-Kombination VSMOW2 und SLAP2. Aus rechnerischer Sicht ist der Unterschied im betrachteten Signaturbereich vernachlässigbar klein (→ Tabelle 3-3), d.h. ein Vergleich zwischen beiden Systemen ist direkt möglich. *(Hinweis: Dies gilt auch rückwirkend in Bezug auf die Standort-Messdaten in UK 4.6.)*
- ◆ Das Signal-Rausch-Verhältnis (engl. Signal-To-Noise-Ratio, SNR) bezieht sich in dieser Arbeit auf das Verhältnis zwischen dem Unterschied zwischen Tracer und Hintergrund einerseits und der Unsicherheiten der IRMS-Analytik andererseits. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Offset- und Trendkorrektur während der Analyse korrekt ausgeführt wurde, d.h. der Bezugspunkt ist die IRMS-Wiederholpräzision (zufälliger Fehler). *(Hinweis: Mit dem Begriff nicht gemeint ist das technische Signal-Rausch-Verhältnis während der eigentlichen Analytik im IRMS.)*
- ◆ Insofern nicht weiter spezifiziert, so beträgt die Versuchstemperatur jeweils 10 °C.
- ◆ Insofern nicht weiter spezifiziert, erfolgte die Umsetzung der Strömungs-/Transportprozesse (→ UK 2.1) mit den in UK 4.7 genannten Computerprogrammen. Infolgedessen, dass es sich hierbei um ein weitestgehend standardisiertes Vorgehen handelt, werden die einzelnen Schritte der Modellierung in dieser Arbeit nicht im Detail erwähnt. Es sei hier auf den Anhang sowie auf die jeweiligen Fachartikel verwiesen.
- ◆ Wie in Kapitel 2 beschrieben und in UK 4.7 bei den Auswertemethoden erwähnt, werden Durchbruchskurven in dieser Arbeit grundsätzlich unter der Annahme zweier Systemdefinitionen ausgewertet: ADE (ohne Berücksichtigung des immobilen Porenraumbereiches) und DDMT (mit Berücksichtigung; Annahme eines diffusen Austauschterms → Gleichung 2-9). Im Fall von DDMT werden z.T. abgeleitete Parameter verwendet (→ insbesondere in den verknüpften Fachartikeln): der dimensionslose Massentransferkoeffizient  $Da$  [-] (→ Gleichung 4-1; Damköhler-Zahl der 1. Ordnung) und die Porenraumverteilung  $\beta$  [-] (→ Gleichung 4-2), ebenfalls dimensionslos.

$$Da = \frac{\omega \times x}{v \times n_m} \quad (4-1)$$

$$\beta = n_m / (n_m + n_{im}) = n_m / n \quad (4-2)$$

## 5 Variabilität der Quantität und $\delta^2\text{H}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopie von Niederschlagswässern

(Bewertung am Beispiel des Staatsgebietes der BRD)

### 5.1 Zweck dieses Kapitels

Dieses Kapitel diskutiert die potentiellen Unsicherheiten, welche infolge der natürlichen Variabilität der  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Stabilisotopensignaturen für die Auswertung von Versuchen mit Niederschlagswässern auftreten (können). Die meisten in Isotopen-basierten Umwelttracerstudien (→ Tabellen 3-3 und 3-4) genutzten Methoden (z.B. Hydrograph-Separation) bauen auf den folgenden Grundannahmen auf (z.B. [KENDALL & MCDONNELL 1998](#), [KLAUS & MCDONNELL 2013](#), [KOENIGER 2003](#)): (i) der isotopische Unterschied zwischen dem nachzuverfolgenden Ereignis („event“) und dem Hintergrundsignal („pre-event“) ist signifikant, (ii) das Ereignissignal sowie das Hintergrundsignal sind entweder räumlich und zeitlich konstant oder aber deren Variationen sind quantifizierbar (mit einer ausreichend hohen räumlichen und zeitlichen Auflösung) und (iii) der isotopische Beitrag von Zuflüssen aus anderen Kompartimenten ist vernachlässigbar klein. Das Standardwerk [KENDALL & MCDONNELL \(1998\)](#) sowie mehrere darin zitierte Studien zweifeln die allgemeine Gültigkeit dieser Annahmen für die meisten Einzugsgebiete jedoch mehr als deutlich an (Wortlaut: „the assumptions [...] may be violated as often as they are satisfied“).

Wie in UK 3.2.3 erläutert, wird das Isotopensignal während des Versickerungsvorgangs durch die vadose Zone i.d.R. stark gedämpft; die kritische Teufe wird aber nicht immer erreicht (siehe z.B. die beiden Feldstandorte dieser Arbeit → UK 4.6). Somit besteht die Möglichkeit leichter Variationen des Hintergrundsignals; um die notwendige Signifikanz des Unterschiedes (→ Anforderung i) zu gewährleisten, ist diese Variation bei der Auswahl der Ereignissignal-Intensität und im Rahmen der Auswertung zu berücksichtigen.

Entsprechend sollte eine zumindest grobe Bewertung der natürlichen Variabilität bezüglich Menge und Isotopie natürlich zuströmender Niederschlagswässer etc. erfolgen, um Unsicherheiten und die Gültigkeit der Grundannahmen besser bewerten zu können; wie von [KENDALL & MCDONNELL \(1998\)](#) gefordert. Optimalerweise erfolgt dies bereits während der Planung eines Versuches; hierzu können je nach Region auch frei verfügbare Daten herangezogen werden. Dies erfolgt in diesem Kapitel exemplarisch in grober Auflösung für das Staatsgebiet der Bundesrepublik Deutschland (im Sinne einer Überblicks-Datenrecherche). Im Einzelfall ist der direkte Bezug auf den Standort empfehlenswert.



## 5.2 Herkunft der analysierten Daten

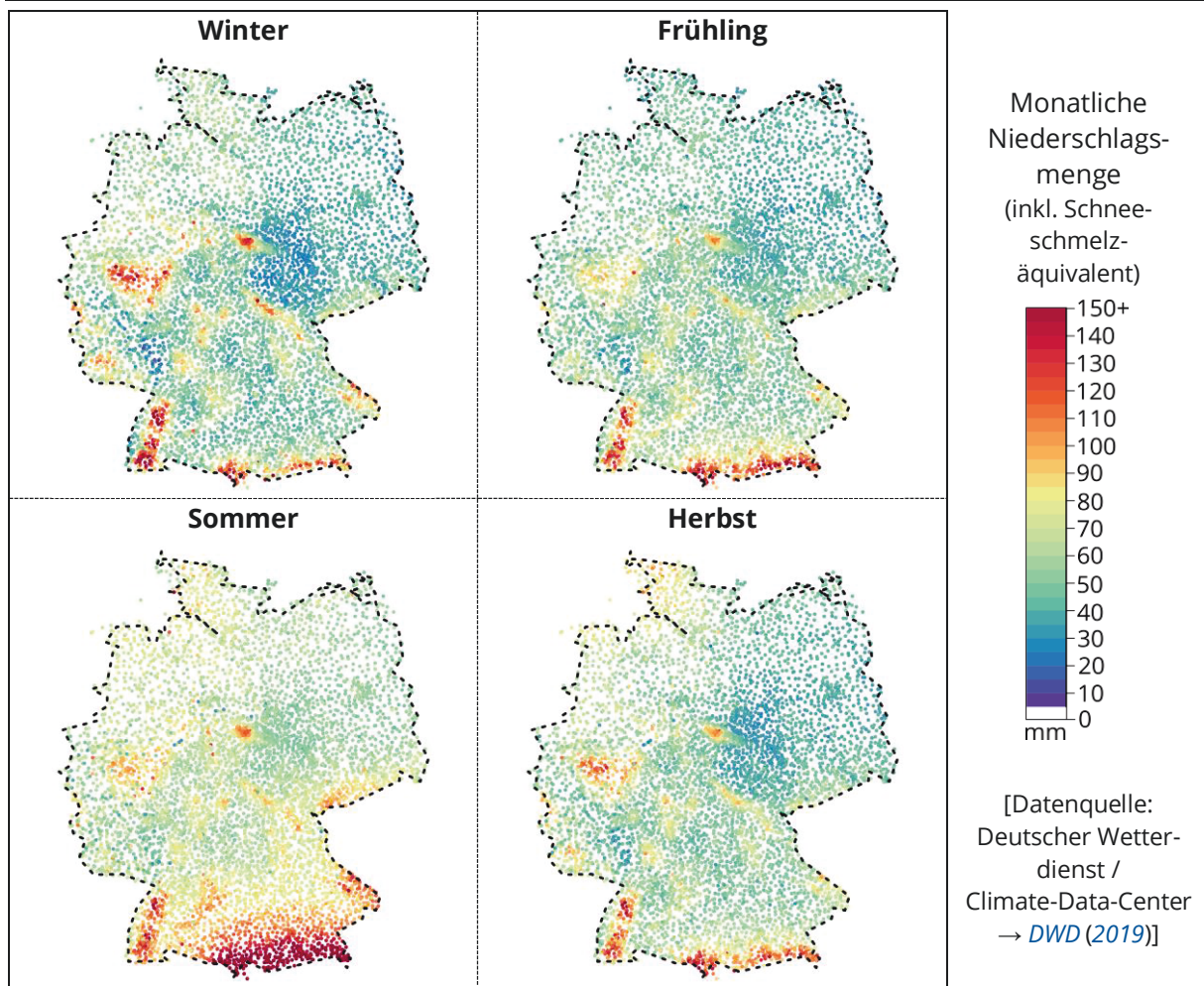
Insgesamt wurden  $\sim 10^6$  monatsgemittelte Datensätze des Deutschen Wetterdienstes ([DWD 2019](#)) zu Gesamtniederschlagshöhen und Gesamt-/Neuschneehöhen von über 5500 Wetterstationen verarbeitet (DAT1), beginnend mit Daten ab dem 01.01.1960. Die Datensätze wurden über das Climate Data Center-Portal des DWD ( $\rightarrow$  [www.dwd.de/DE/klimaumwelt/cdc/cdc\\_node.html](http://www.dwd.de/DE/klimaumwelt/cdc/cdc_node.html); [DWD 2019](#)) am 30.10.2019 heruntergeladen.

Die Isotopensignatur-Auswertungen (DAT2) basieren auf ca.  $\sim 10^4$  Datensätzen ( $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte), welche von 35 innerdeutschen Stationen des 'Global Network of Isotopes in Precipitation' (GNIP) aufgezeichnet wurden und durch die IAEA (International Atomic Energy Agency) zur freien Verfügung gestellt werden. Abgerufen wurden die Daten am 04.10.2019 über WISER („Water Isotope System for Data Analysis, Visualization and Electronic Retrieval“  $\rightarrow$  <https://websso.iaea.org/login>; [IAEA/WMO 2019](#)). Der Großteil der Datensätze (28 Stationen) wurde von [STUMPP ET AL. \(2014\)](#) überarbeitet bzw. erstmalig in das GNIP-System gepflegt. Für die Auswertung wurden nur Datensätze ab dem 01.01.1960 berücksichtigt, welche vollständige Informationen ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , Temperatur und Niederschlagsmenge) aufwiesen. Informationen zu den GNIP-Stationen (u.a. Koordinaten, Höhenlage) können in der Tabelle B5-1 im Anhang eingesehen werden.

## 5.3 Niederschlagsmengen und Schneehöhen (DAT1)

### 5.3.1 Gesamtniederschlag

Abbildung 5-1 zeigt eine Karte der monatlichen Gesamtniederschlagsmengen, jeweils als Medianwert der jeweiligen Jahreszeit (Dezember & Januar & Februar  $\rightarrow$  Winter, März & April & Mai  $\rightarrow$  Frühjahr, usw.). 5%-/95%-Quantile und Mittelwerte können dem Anhang B entnommen werden. Die ermittelten Median- und Mittelwertraster ähneln sich deutlich; es liegt also eine fast symmetrische Gesamtverteilung vor. Im Detailblick zeigen sich jedoch erhebliche räumliche und auch zeitliche Ungleichverteilungen der Niederschläge (siehe auch [ZOLINA ET AL. 2008](#)). Erhöhte Gesamtniederschlagsmengen werden vorwiegend in Küstennähe (Nordwestdeutschland) sowie in den Gebirgsregionen (z.B. Alpen, Harz) beobachtet. Bei Letzteren erfolgt dies insbesondere in Form starker Schneefallereignisse im Winter ( $\rightarrow$  UK 5.3.2). Die Unterschiede liegen zeitweise in der Größenordnung des 2- bis 3-fachen (und vereinzelt mehr) der gemessenen Werte anderer Regionen. Intensive Niederschlagsereignisse (einzelne Monatswerte über 140 mm) führen im Bundesgebiet zu einer leichten Verschiebung des Medianwertes (von 50 mm im Winter auf knapp über 70 mm im Sommer). Trotz vergleichbarer Extremniederschläge sind die Neuen Bundesländer sowie der zentrale Teil im Schnitt trockener (auch [ZEBISCH ET AL. 2005](#)): monatliche Median-Raten liegen hier mehrheitlich im Bereich unter 50 mm – im Rest Deutschlands eher im Bereich bis 80 mm. Der Trend der Daten verdeutlicht auch den Klimawandel: Winter- und Herbstmonate werden feuchter; und Frühlings-/Sommermonate trockener.

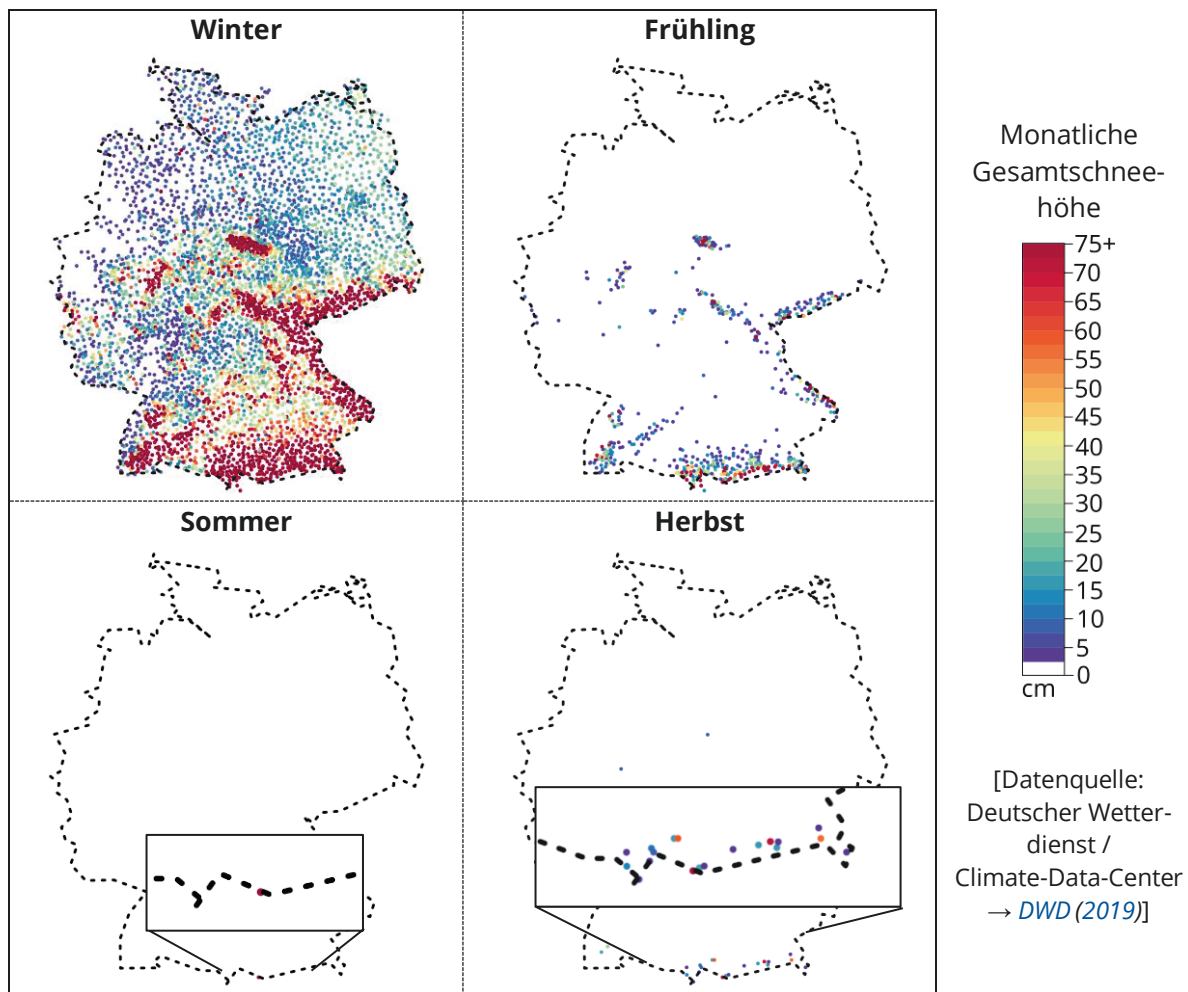


**Abbildung 5-1.** Räumliche Verteilung der monatlichen Niederschlagsmengen (inklusive erfasster Schneeschmelze) auf dem Gebiet der BRD in Bezug auf die vier Jahreszeiten. Die Darstellung erfolgt als Medianwerte zur Verringerung des Einflusses von Extremereignissen basierend auf Messdaten von 5864 Wetterstationen seit 1960. Es erfolgt keine räumliche Interpolation und Trendkorrektur. Klimawandel-bedingte Brüche werden entsprechend nicht gesondert berücksichtigt, sondern sind Teil der Statistik. Mittelwerte, 5%- und 95%-Quantile sind im Anhang hinterlegt.

### 5.3.2 Sonderfall „Schnee“

Ab Unterschreiten einer Temperatur von ca. 0 °C – mit leichten Schwankungen in Abhängigkeit von weiteren Einflussfaktoren wie Luftdruck und der Menge gelöster Substanzen – findet der Phasenübergang des Wassers von der Flüssigphase zur Festphase (Eis- und Schneekristalle) statt (z.B. [MANIAK 2005](#), [SINGH ET AL. 2011](#)). Weltweit sind mehr als 1/5 der Erdoberfläche bzw. 1/2 der Landoberfläche zeitweise oder ganzjährig von Schnee bedeckt ([MANIAK 2005](#)) – die räumliche Verteilung ist maßgeblich von der Höhenlage abhängig. Wie in Abschnitt 3.2.2 bereits erwähnt, unterscheidet sich der Prozess des Ausregens flüssigen Niederschlags (Regen) von dem des festen Niederschlags in der Form, dass der isotopische Austauschprozess zwischen den Eis-/Schneekristallen und der atmosphärischen Luft deutlich gehemmt ist ([GAT 1996](#)). Schnee konserviert die isotopische Zusammensetzung während der Bildung somit weitaus besser als Regen, und ist unter Normalbedingungen i.d.R. isotopisch deutlich leichter ([KENDALL & McDONNELL 1998](#)). Im Unterschied

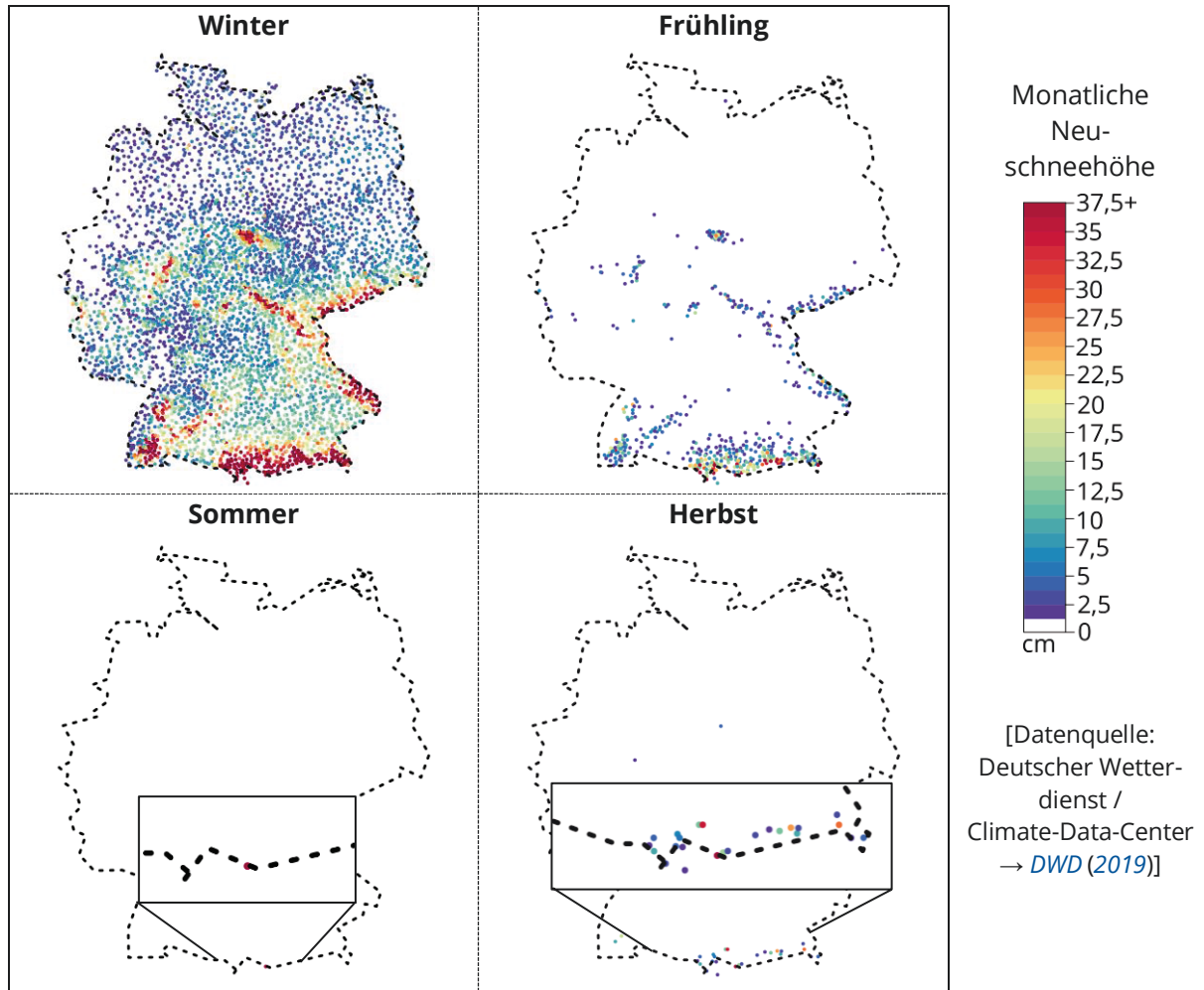
zum Flüssigniederschlag liegt zudem auch ein räumlicher Speichereffekt an der Erdoberfläche vor, d.h. der Versickerungsprozess in der vadosen Zone wird verzögert (z.B. [SINGH ET AL. 2011](#)). Vor diesem Hintergrund sind die Schneehöhen von besonderer Relevanz. Die Abbildungen 5-2 und 5-3 (→ Folgeseite) zeigen die Gesamt- und Neuschneehöhen jeweils als Medianwerte, analog dem Gesamtniederschlag bezogen auf die Jahreszeiten (5%- und 95%-Quantile sowie Mittelwerte im Anhang B). Während die Gesamtschneehöhen den jeweils gemittelten ‚aktuellen‘ Stand für eine Messperiode (z.B. ein bestimmter Monat) angeben (= Zustandsgröße), versteht man unter den Neuschneehöhen den Zuwachs seit dem jeweils letzten Bemessungszeitraum (= Prozessgröße).



**Abbildung 5-2.** Räumliche Verteilung der monatlich erfassten Gesamtschneehöhen auf dem Gebiet der BRD in Bezug auf die vier Jahreszeiten. Die Darstellung erfolgt als Medianwerte zur Verringerung des Einflusses von Extremereignissen basierend auf Messdaten von 5381 Wetterstationen seit 1960. Es erfolgt keine räumliche Interpolation und Trendkorrektur. Klimawandel-bedingte Brüche werden entsprechend nicht gesondert berücksichtigt, sondern sind Teil der Statistik. Mittelwerte, 5%- und 95%-Quantile sind im Anhang B hinterlegt.

Erwartungsgemäß können die größten Schneehöhen in den Gebirgsregionen im Winter erfasst werden, die niedrigsten allgemein im Sommer. Während des beginnenden Frühjahres und im späten Herbst können ebenfalls leichte Schneefallereignisse beobachtet werden (vgl. Mittelwerte, 95%-Quantile → Anhang B). Nur wenige Gebiete in Deutsch-

land sind ganzjährig von Schnee bedeckt (→ Zugspitze, Zoom in Abbildungen 5-2 und 5-3, siehe auch [SINGH ET AL. 2011](#)). Insgesamt betrachtet weist die Gesamtschneehöhe eine recht deutliche positive Schiefe auf, d.h. Extremschneefälle führen zu einem höheren Mittel- als Medianwert. In Umkehrung der Erkenntnisse zum Gesamtniederschlag (→ UK 5.3.1) liegt der Mittelwert in den westlichen Gebieten und in Küstennähe dabei niedriger als in den anderen Regionen (Unterschied im Bereich von rund 30 cm).



**Abbildung 5-3.** Räumliche Verteilung der monatlich erfassten Neuschneehöhen (als Teil der Gesamtschneehöhen in Abbildung 5-2) auf dem Gebiet der BRD in Bezug auf die vier Jahreszeiten. Die Darstellung erfolgt als Medianwerte zur Verringerung des Einflusses von Extremereignissen basierend auf Messdaten von 5304 Wetterstationen seit 1960. Es erfolgt keine räumliche Interpolation und Trendkorrektur. Mittelwerte, 5%- und 95%-Quantile sind im Anhang B hinterlegt.

Die Beobachtungen zum Gesamtschnee bezüglich räumlicher und zeitlicher Verteilung können weitestgehend auf die Beobachtungen zum Neuschnee übertragen werden und werden hier nicht wiederholt. Bei der Berücksichtigung des Neuschnees ist zu beachten, dass zeitgleich gegenläufige Prozesse (z.B. Sublimation, [MANIAK 2005](#)) zur Verringerung der Schneehöhen beitragen. Da sich die Dichte von Neuschnee zudem deutlich von der Dichte unterliegender Schneeschichten unterscheidet, ist zur Bestimmung des Beitrages zum Gesamtniederschlag die Betrachtung der Wasseräquivalente notwendig, d.h. der Bei-



trag anfallender Schmelzwassermengen (MANIAK 2005, SINGH ET AL. 2011). Hierbei können Orientierungswerte zur Dichte (Tabelle 5-1) in Kombination mit definierten Schneeprobennahmen genutzt werden. Nähere Erläuterungen sind u.a. in MANIAK (2005) zu finden.

**Tabelle 5-1.** Dichten und Wasseräquivalente verschiedener Eis-/Schneearten (aus MANIAK 2005)

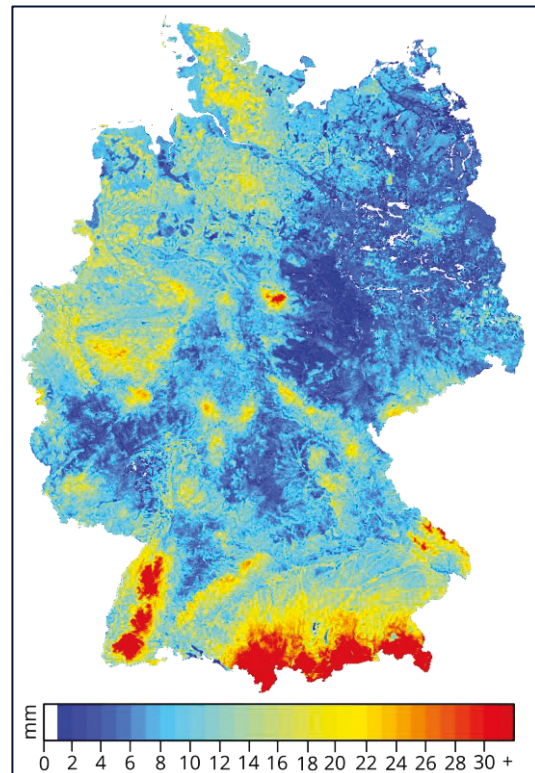
Form	Korngröße (mm)	Schnee-Dichte ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Wasseräquivalent pro 1 cm Schneehöhe (mm)
weißes Eis / Gletschereis	1 bis z.T. >100	860 bis 900	8,6 bis 9,0
Firnschnee	0,5 bis 5	400 bis 800	4,0 bis 8,0
Altschnee (körniger Schnee)	0,5 bis 3	300 bis 600	3,0 bis 6,0
Neuschnee (insb. Pulverschnee)	0,01 bis 5	50 bis 250	0,5 bis 2,5

### 5.3.3 Vergleich zur Grundwasserneubildung

Nicht der komplette Niederschlag, sei dieser nun flüssig oder fest, ist letztlich für das Grundwasser und dessen quantitative und isotopische Entwicklung relevant. Für ein bestimmtes oberirdisches Einzugsgebiet gilt die Wasserbilanz (z.B. MATTHEß & UBELL 1983)

$$P + Q_{in} = ET + \Delta S + R_o + GWN \quad (5-1)$$

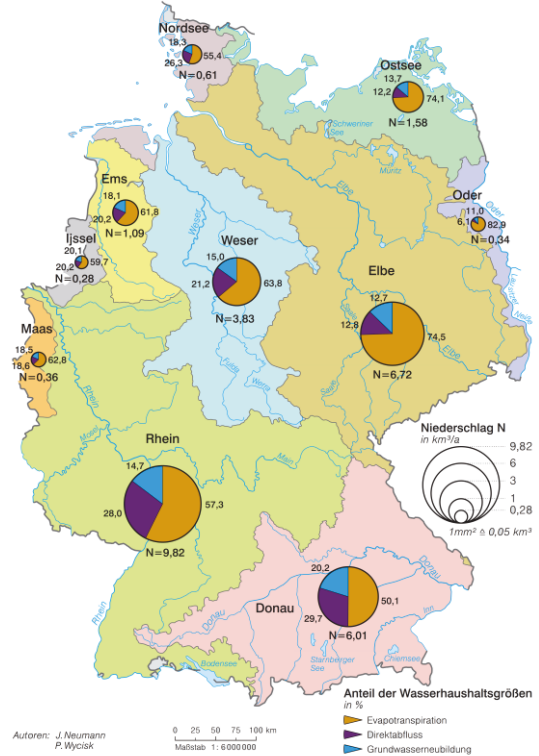
mit  $P$  als Niederschlagsmenge [i.d.R.  $\text{L}^3 \text{L}^{-2} \text{T}^{-1}$ , auch folgende Größen],  $Q_{in}$  als variabel zusammengesetzter Zustrom (z.B. über Flüsse),  $ET$  als Evapotranspiration,  $\Delta S$  als Speicheränderung (z.B. Seen) und  $R_o$  als oberirdischer Abfluss. Der Term  $GWN$  stellt den unterirdischen Abfluss dar, welcher für das Grundwassersystem letztlich der Grundwasserneubildung entspricht (infolge Passage der vadosen Zone). Die Abbildung 5-4 zeigt die über ein mehrstufiges Regressionsverfahren (nach NEUMANN 2005) ermittelte  $GWN$  in der BRD (siehe BGR 2013). Primäre Eingangsgrößen dieser Modelle waren u.a. Hangneigung, Bodenbedeckung, Feldkapazität, Gewässernetzdichte, sowie der mittlere Grundwasserflurabstand (siehe BGR 2013, 2019, auch NEUMANN 2005). Bei einem Direktvergleich ist zum einen ersichtlich, dass sich die Verteilungsmuster der Niederschlagsmengen und z.T. auch der ermittelten Schneehöhen qualitativ weitestgehend auf das  $GWN$ -Muster projizieren lassen. Die Einflüsse der intensiven Flüssigniederschläge im Sommer und die Schneefälle im Winter sind zu erkennen, aber auch die feuchtere Situation in den küstennahen und Gebirgsregionen sowie die Trockenheit im Osten der BRD.



**Abbildung 5-4.** Mittlere monatliche Grundwasserneubildung in der BRD. Datenbasis: BGR 2013, BGR 2019. [Grafik erstellt basierend auf bestehender Geoinformationssystem-(GIS)-Datensatzdatei]

Zum anderen ist ersichtlich, dass ein recht großer Teil der Niederschläge nicht der *GWN* zugutekommt, sondern u.a. evaporiert oder (zunächst) oberirdisch abfließt. Die Anteile schwanken zeitlich und räumlich (z.B. [BGR 2019](#), [DWD 2018](#), [LIEDTKE ET AL. 2003](#)) und sind daher für den jeweiligen Standort separat zu bestimmen. Abbildung 5-5 kann als erste Orientierung genutzt werden, um die Größenordnung der Niederschlags-bedingten *GWN* und somit deren isotopischen Beitrag ( $\rightarrow$  UK 5.4) abzuschätzen.

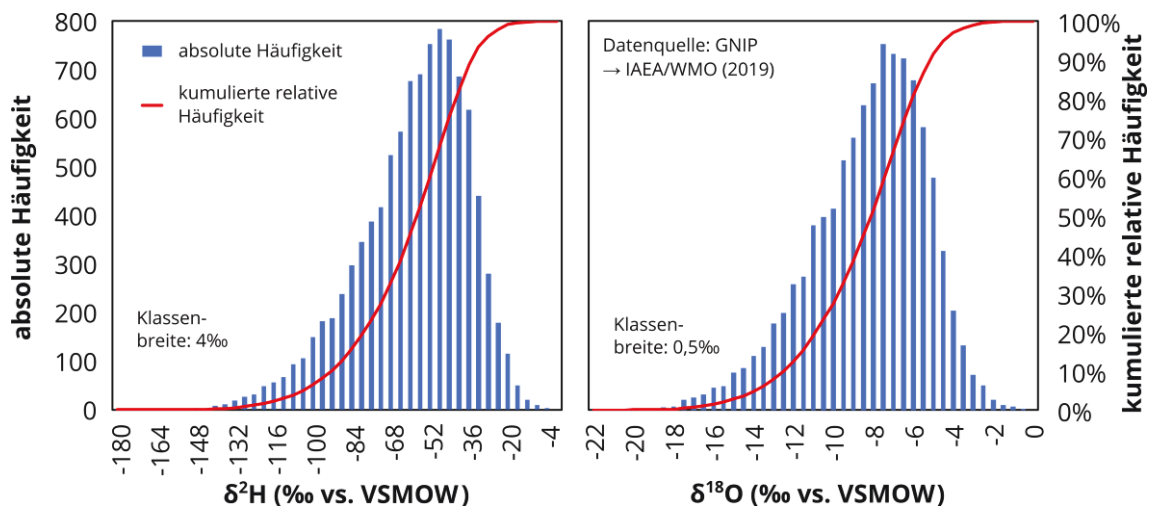
**Abbildung 5-5.** Orientierungswerte für die Anteile der jeweiligen Haushaltsgrößen (blau: *GWN*, violett: oberirdischer (Zwischen-)Abfluss; orange: Evaporation) in Relation zum Gesamtniederschlag; jeweils in Bezug auf die oberirdischen Einzugsgebiete der Hauptvorfluter. [aus dem Nationalatlas ([LIEDTKE ET AL. 2003](#)), Zuschnitt]



## 5.4 Verteilung der Isotopensignaturen (DAT2)

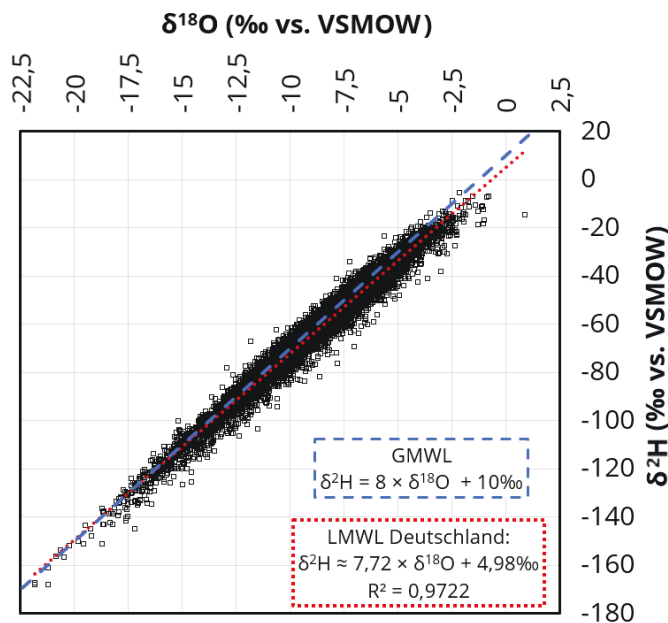
### 5.4.1 Überblicksanalyse

Zum Zeitpunkt der Recherche lagen weltweite Daten von 1148 aktiven und ehemaligen GNIP-Stationen vor, welche die Isotopenzusammensetzung von Niederschlagswässern in regelmäßigen zeitlichen Abständen erfassen bzw. erfassten. Wie bereits in UK 5.2 erwähnt, konzentriert sich die hiesige Recherche auf Messdaten von 35 ausgewählten Stationen auf dem Staatsgebiet der BRD ([IAEA/WMO 2019](#)). Abbildung 5-6 gibt einen Überblick zu den Auftretenswahrscheinlichkeiten bestimmter  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (Histogramm).



**Abbildung 5-6.** Histogramm-Darstellung der  $\delta^2\text{H}$ - (links) bzw.  $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten (rechts) für Niederschlagswasser in der BRD. Keine Wichtung entsprechend der Niederschlagsmenge. Keine Trendkorrektur. [Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).]

Abbildung 5-7 zeigt die jeweilige Zusammengehörigkeit der Datensätze als standardisierter  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Plot. Es zeigt sich die bekannte Korrelation (analog der GMWL wie in UK 3.2 angesprochen); der Anstieg beträgt ca. 7,7 und der Deuteriumexzess liegt bei ca. 5‰. Hierbei sind Datenquellen-bedingt deutliche Ähnlichkeiten zu den Erkenntnissen der Studie [STUMPP ET AL. \(2014\)](#) erkennbar – Unterschiede liegen u.a. in der zusätzlichen Nutzung einiger neuerer Datensätze sowie in der Einbeziehung von Stationen mit z.B. kürzeren Messperioden (Methoden-bedingt nicht berücksichtigt in [STUMPP ET AL. 2014](#)) begründet.



**Abbildung 5-7.**  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Plot-Darstellung für Niederschlagswasser inklusive LMWL für Deutschland und GMWL.

Keine Wichtung entsprechend der Niederschlagsmenge. Keine Trendkorrektur.

[Datenquelle: GNIP → [IAEA/WMO \(2019\)](#)., Grafik erstellt in direkter Anlehnung an [STUMPP ET AL. 2014](#)]

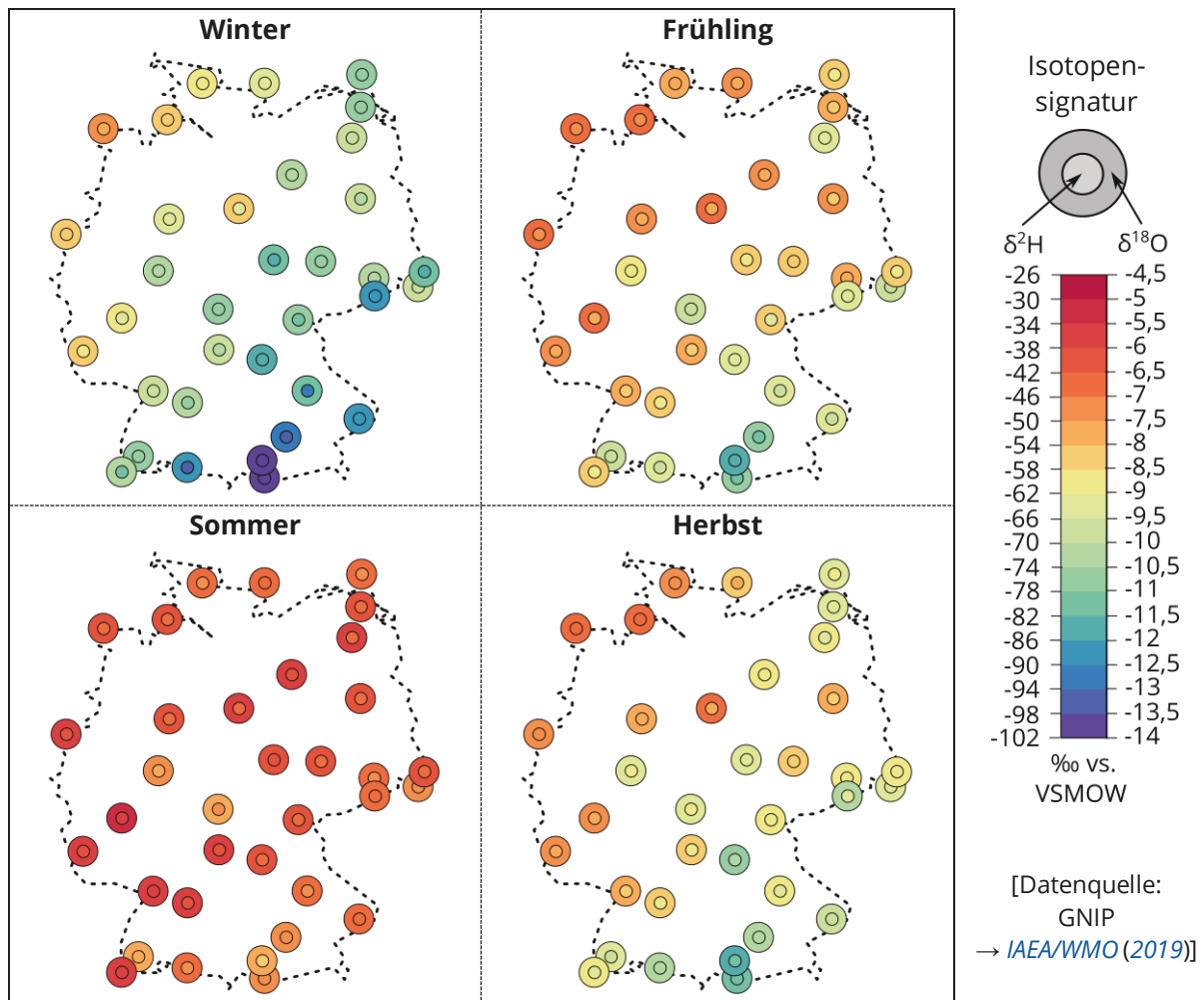
Die in den Abbildungen 5-6 und 5-7 gezeigten GNIP-Daten der Niederschläge wurden in 4 Teilgruppen entsprechend der Jahreszeit aufgeschlüsselt und dann statistisch ausgewertet (→ UK 4.6.3). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

**Tabelle 5-2.** Statistik der langjährigen  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten für Niederschlagswasser, aufgeschlüsselt nach Jahreszeit. Keine Wichtung entsprechend der Niederschlagsmenge. Keine Trendkorrektur. Angaben jeweils in ‰ vs. VSMOW. [Datenquelle für statistische Auswertung: [IAEA/WMO \(2019\)](#).]

Zeitpunkt Probenahme	# Daten- sätze	Isotop	Mini- mum	Maxi- mum	Median- wert	Mittel- wert	5%- Quantil	95%- Quantil
Gesamtjahr	9866	$\delta^2\text{H}$	-168,3	-5,6	-57,3	-60,8	-103,8	-29,9
		$\delta^{18}\text{O}$	-21,8	+0,9	-8,1	-8,5	-13,9	-4,5
Frühjahr	2446	$\delta^2\text{H}$	-168,2	-7,0	-58,6	-60,6	-96,5	-31,4
		$\delta^{18}\text{O}$	-21,8	-0,8	-8,2	-8,4	-12,9	-4,5
Sommer	2481	$\delta^2\text{H}$	-92,8	-5,6	-43,7	-44,5	-67,3	-24,6
		$\delta^{18}\text{O}$	-12,6	+0,9	-6,3	-6,4	-9,4	-3,7
Herbst	2484	$\delta^2\text{H}$	-144,9	-11,4	-58,3	-61,0	-101,4	-31,0
		$\delta^{18}\text{O}$	-19,2	-1,1	-8,5	-8,8	-13,7	-4,9
Winter	2455	$\delta^2\text{H}$	-168,3	-16,0	-75,2	-77,3	-118,3	-43,7
		$\delta^{18}\text{O}$	-21,8	-2,1	-10,3	-10,5	-15,6	-6,2

Abbildung 5-8 bezieht zusätzlich die räumliche Komponente ein und stellt die  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten als Medianwerte auf einer schematischen Karte der BRD dar. Ergänzende Mittelwertdarstellungen sowie die 5%- und 95%-Quantile sind im Anhang B hinterlegt.





**Abbildung 5-8.** Räumliche Verteilung der monatlich erfassten Isotopensignaturen im Niederschlag auf dem Gebiet der BRD in Bezug auf die vier Jahreszeiten. Die Darstellung erfolgt als Medianwerte zur Verringerung des Einflusses von Extremereignissen. Es erfolgt keine räumliche Interpolation und Trendkorrektur. Mittelwerte, 5%-Quantile und 95%-Quantile sind im Anhang B hinterlegt.  
[Hinweis: Die verwendeten Farbskalen von  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  sind über die Definition der Global Meteoric Water Line (GWML) aneinandergekoppelt, d.h. mit der Gleichung  $\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$ . Sind beide Farben an einem Datenpunkt (Außenring und Innenfläche) identisch, so liegen die Werte auf/nahe der GWML.]

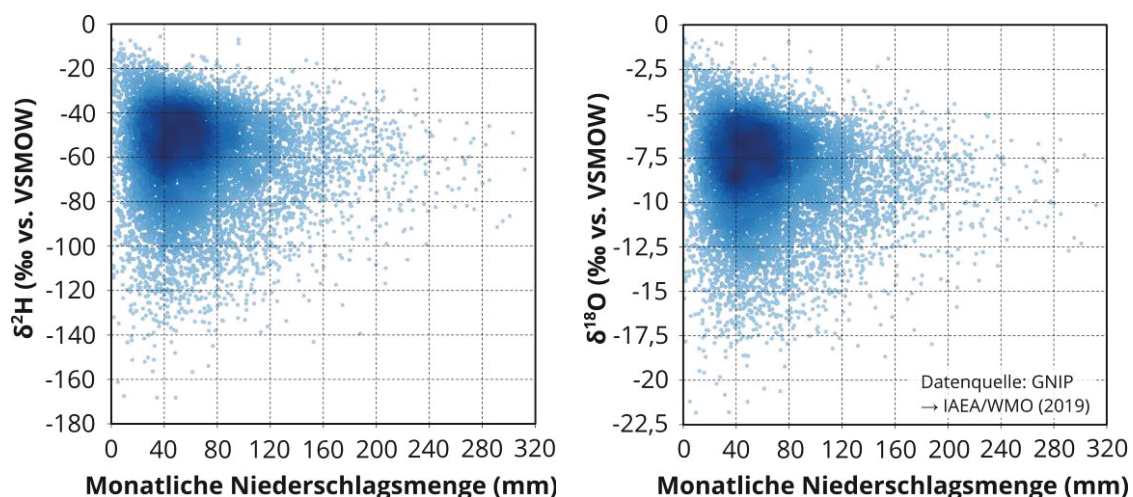
Zum einen ist eine deutliche zeitliche Variabilität der Werte ersichtlich; dies ist auf den bekannten saisonalen Isotopeneffekt zurückzuführen (z.B. [MOOK & DE VRIES 2001](#), vergleiche auch UK 3.3.2). Während die Frühjahres- und Herbstmesswerte den jeweiligen Median- und Mittelwerten sowie Quantilen des Gesamtjahres sehr nahekommen, können im Sommer und Winter deutliche Verschiebungen detektiert werden: im Sommer werden um 13,6‰ sowie 1,8‰ erhöhte Werte bei  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  gemessen, im Winter umgekehrt mit einem Delta von -17,9‰ bzw. -2,2‰ (Werte jeweils bezogen auf den Medianwert). Diese Verschiebungen werden anteilig auch auf die gemessenen Maxima, Minima und Quantile projiziert. In Analogie zu den Betrachtungen bezüglich der Niederschlagsmengen (→ UK 5.3) zeigt sich eine deutliche räumliche Verteilung; dies liegt in der gemeinsamen Wirkung der Kontinental-, Breitengrad und Höheneffekte (z.B. [MOOK & DE VRIES 2001](#), vergleiche auch UK 3.3.2) begründet. Auf großer Skala ist somit ein gewisses Muster erkennbar.

Auf kleiner Skala ist der Sachverhalt komplexer. Obwohl die BRD über vergleichsweise viele GNIP-Stationen verfügt, liegt die mittlere abgedeckte Fläche pro Station bei mehr als 10.000 km<sup>2</sup>. Im Vergleich zu den Wetterstationen (~70 km<sup>2</sup> pro Station) besteht somit eine um mehrere Größenordnungen schlechtere Auflösung der Datenerhebung. Eine Flächeninterpolation ist aus Sicht des Autors daher nicht zielführend; nicht zuletzt aufgrund der hohen Variabilität klimatischer Einflussfaktoren (z.B. Temperatur) auf kleiner Skala – insbesondere im urbanen Raum (z.B. [QUANZ ET AL. 2018](#)). Eine Ausnahme mag ggfs. für Standorte gelten, welche nah an den jeweiligen GNIP-Stationen liegen, sodass nahezu identische Bedingungen bestehen. In diesem Fall sind Vergleichsmessungen empfehlenswert.

Für stationsspezifische Informationen wie z.B. ‚Local Meteoric Water Lines‘ (→ UK 3.2.2) und Trendanalysen sowie für eine detaillierte Korrelations- und Ähnlichkeitsanalyse zwischen den deutschen GNIP-Stationen wird auf [STUMPP ET AL. \(2014\)](#) verwiesen.

#### 5.4.2 Spezifische Abhängigkeiten von ausgewählten Faktoren

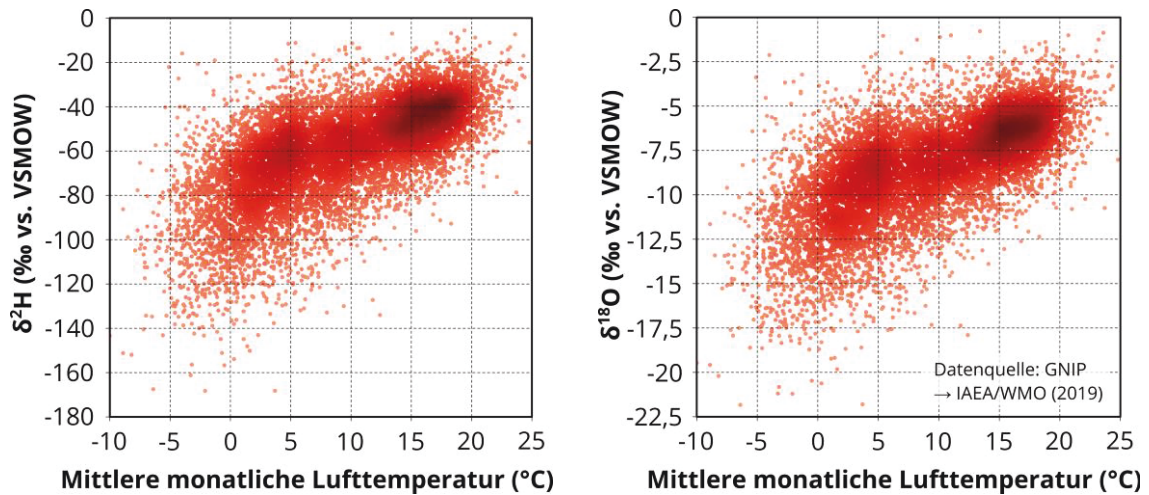
In den Abbildungen 5-9 bis 5-11 werden drei exemplarisch ausgewählte Abhängigkeiten der Isotopenwerte dargestellt: monatliche Niederschlagsmenge, mittlere monatliche Temperatur der Luft sowie Höhenlage der GNIP-Station. Insgesamt spiegeln die Abbildungen die bekannten isotopischen Zusammenhänge (→ UK 3.2.2) wider, insbesondere die Kopplung der  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte über die meteorischen Wasserlinien. Die Änderungen der Signaturen erfolgen also fast gleichlaufend für  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ . Anzumerken ist außerdem, dass es sich um mehrdimensionale Abhängigkeiten handelt, d.h. dass die gezeigten Klimawerte (hier: Temperatur, Niederschlagsmenge und Höhenlage) einen gemeinsamen, simultanen Einfluss ausüben (siehe Referenzen in UK 3.2).



**Abbildung 5-9.** Dichtedarstellung des Zusammenhangs von  $\delta^2\text{H}$ - (links) bzw.  $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten (rechts) und monatlichen Niederschlagsmengen. [Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).]

Bezüglich der monatlichen Niederschlagsmenge zeigt sich eine sehr deutliche Ähnlichkeit zur Gesamtverteilung der Häufigkeiten (→ Abbildung 5-6). So treten z.B.  $\delta^2\text{H}$ -Werte im Bereich von ca. -60‰ bis -35‰ sowie  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Bereich von ca. -9‰ bis -5‰

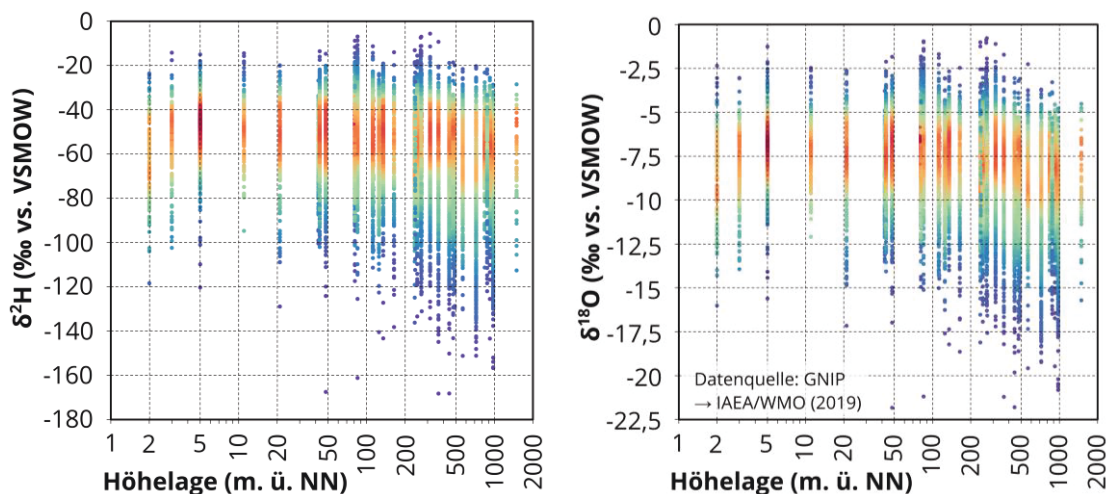
besonders häufig auf (→ dichte Bereiche in Abbildung 5-9). Dies entspricht ca. dem Niederschlagsmengen-Bereich von 40 mm bis 80 mm. Darunter ist die Streuung der Isotopensignaturen vergleichsweise groß und deckt fast die komplette Bandbreite ab (→ Tabelle 5-2). Monate mit hohen Niederschlagsmengen weisen eher geringe Spannbreiten auf – dies ist auf die Volumenmittelwertbildung vieler Einzelereignisse zurückzuführen.



**Abbildung 5-10.** Dichtedarstellung des Zusammenhangs von  $\delta^2\text{H}$ - (links) bzw.  $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten (rechts) und Monatsmitteln der Lufttemperatur. [Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).]

Bei Abbildung 5-10 (Temperatureinfluss) ist ein deutlicher Trend erkennbar: positivere Isotopenwerte bei steigender Lufttemperatur. Es bilden sich zudem drei Ansammlungen verschiedener Datendichte aus: (i) der Bereich von ca. 13 °C bis 19 °C (besonders dichter Bereich mit relativ geringer Isotopenvariation), (ii) der Bereich unterhalb von ca. 4...5 °C (sehr deutliche Streuung mit geringer Dichte; dabei vermehrt negativere Werte → u.a. Konservierungseffekt von Schnee) und (iii) der Bereich dazwischen (ähnlicher Trend wie Abschnitt (i), mittlere Datendichte, aber größere Streuung).

Abbildung 5-11 zeigt schließlich den isotopischen Höheneffekt.



**Abbildung 5-11.** Dichtedarstellung des Zusammenhangs zwischen  $\delta^2\text{H}$ - (links) bzw.  $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten (rechts) und der Stationshöhe. Skala der Dichtedarstellung: niedrig = lila → blau → grün → gelb → rot = hoch. Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).

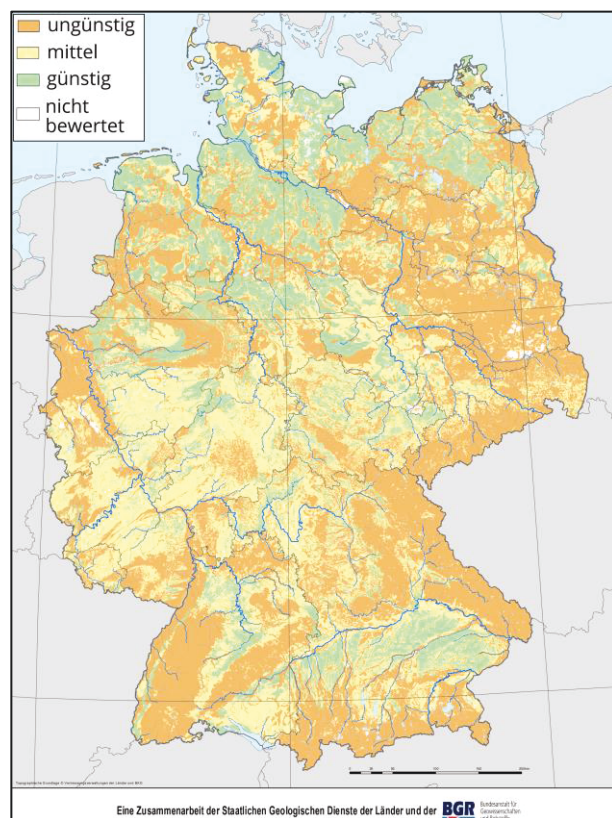


Hier ist deutlich sichtbar, dass sich die Minimalwerte der Signaturen mit zunehmender Höhenlage in Richtung negativerer Werte verschieben; d.h. es treten zunehmend Niederschläge auf, welche bezüglich der schwereren Isotope abgereichert sind. Dies ist auf die verstärkt beitragende Komponente ‚Schneefall‘ zurückzuführen (→ UK 5.3.2). Zum anderen variieren die Isotopenwerte in höheren Lagen bedeutend stärker als in Lagen nahe dem Meeresspiegel. Die Maximalwerte und die Bereiche der größten Häufigkeiten weisen geringe Variationen auf. In Kombination weist dies auf eine Veränderung der Schiefe hin.

Im Anhang B befinden sich ergänzende Informationen sowie weitere Datenanalysen (→ Abbildungen B5-8 bis B5-10), u.a. zu Abhängigkeiten der Isotopenwerte vom Monat der Erfassung, dem Erfassungsjahr, sowie von der räumlichen Lage (Breiten- und Längengrad). Die dortigen Ergebnisse unterstützen die bisherigen Bewertungen.

## 5.5 Dämpfung des Jahresganges / Berücksichtigung der Überdeckung

Die Wasserrahmenrichtlinie ([WRRL](#)) [2000/60/EG](#) des Europäischen Parlaments und des Rates fordert u.a. eine Erstbewertung des Zustandes der Grundwässer in Europa. In Erfüllung der [WRRL](#)-Anforderungen erfolgte eine Charakterisierung der Deckschichten und eine Abschätzung deren Schutzpotentials gegen Schadstoffeintrag ([BGR & SGD 2016](#)) seitens des BGR und der Staatlichen Geologischen Dienste (SGD) der deutschen Bundesländer. Analysiertes Schutzgut dieser Studien waren die jeweils obersten Grundwasserleiter; angewandt wurde das Verfahren nach [HÖLTING ET AL. \(1995\)](#). Abbildung 5-12 (aus [BGR & SGD 2016](#)) zeigt die Ergebnisse dieser Erstbewertung in drei Kategorien an (nach [LAWA 2003](#)): (i) günstig [große Mächtigkeiten der Überdeckung  $\geq 10$  m, überwiegend bindige Materialien, wenig Störstellen bzw. präferentielle Fließpfade], (ii) mittel sowie (iii) ungünstig [geringe Mächtigkeiten, hohe hydraulische Leitfähigkeiten (z.B. Sande, Kiese), präferentielle Fließwege (wie z.B. Klüfte, Karst), hohe  $GWN$ ]. Wie in UK 3.2.3 beschrieben, ist die kritische Teufe bei der Bewertung von isotopisch-saisonaler Variabilität im Grundwasser eine Bemessungsgröße hoher Relevanz. Obwohl nicht direkt



**Abbildung 5-12.** Erstabschätzung für das Schutzpotential der Deckschichten für den jeweils obersten Grundwasserleiter im Rahmen der [WRRL 2000/60/EG](#). [Grafik aus [BGR & SGD \(2016\)](#) entnommen; Legende angepasst und aus Gründen der Lesbarkeit vergrößert; die Datenverteilung ist unverändert]

(1:1) übersetzbar, bestehen aus Sicht des Autors dennoch deutliche Überschneidungen zwischen den Klassendefinitionen des Grundwasserleiter-Schutzpotentials und den Abschätzungskriterien der kritischen Teufe ( $\rightarrow$  UK 3.2.3). Im Nachfolgenden wird daher postuliert, dass von einer zumindest anteiligen Übertragbarkeit ausgegangen werden kann.

In großen Teilen der BRD wird das Potential der Deckschichten seitens des [BGR & SGD \(2016\)](#) als ‚ungünstig‘ bzw. bestenfalls als ‚mittel‘ bewertet. Besonders in den Gebirgsregionen überschneiden sich die Gebiete starker Niederschläge und deutlicher Isotopenvariabilität im Niederschlag mit ungünstigen Schutzpotentialeinschätzungen. Hier wäre dann vermehrt zu erwarten, dass saisonale Schwankungen der Niederschlagswassersignaturen unter Umständen noch im Grundwasserleiter erfassbar und somit bei Versuchen mit künstlichen Isotopenmarkierungen sowie bei Umwelttracerstudien zu berücksichtigen sind. Im restlichen Bundesgebiet sind die Kombinationen sehr divers: Im küstennahen Bereich überschneiden sich z.B. Bereiche günstiger Schutzpotential-Einschätzungen mit höheren Niederschlags-/Neubildungsraten und einer leicht geringeren Isotopenvariabilität; im zentral-westlichen Teil der BRD liegen jeweils mittlere Einstufungen zum Schutzpotential und zur Niederschlagsmenge vor; und im östlichen Bereich treffen geringe Niederschläge- und Neubildungsraten auf allgemein „ungünstige“ Einstufungen.

Basierend auf den Erkenntnissen früherer Studien ( $\rightarrow$  u.a. Tabelle 3-4) ist zu erwarten, dass der Transfer des Jahresganges der Niederschlagswasser-Signaturen auf die Grundwasser-Signaturen auch unter „ungünstigen“ Bedingungen nur in (deutlich) gedämpfter Form erfolgt. Im Fall der beiden hydro(geo)logisch verschiedenen Feldstandorte dieser Studie, Pirna („ungünstig“) und Elsteraue/Zeitz („mittel“, Tendenz zu „ungünstig“), verringert sich die Signaturschwankung auf ca. 1/20 (Elsteraue/Zeitz) bis max. 1/10 (Pirna) der ursprünglichen Niederschlagswasser-Signaturamplitude. In Abhängigkeit der realisierbaren isotopischen Auslenkung und der auftretenden Verdünnung während eines Tracer-Experimentes (oder eines vergleichbaren Szenarios) können sich derartig gedämpfte Schwankungen dennoch sehr störend auswirken. Ein dem Autor direkt bekanntes Szenario für eine solche Situation konnte z.B. in Wülknitz, Sachsen, (ebenfalls Einstufung „ungünstig“) beobachtet werden (u.a. dokumentiert in [HEINZEL 2014](#)). Bestandteil der Studie [HEINZEL \(2014\)](#) war die zweimalige Applikation geringer Mengen (niedriger mL-Bereich) von Deuteriumoxid in den dortigen Grundwasserleiter. Zwar konnte ein  $\delta^2\text{H}$ -Anstieg während einer 3-monatigen Messkampagne registriert werden (bis  $\Delta(\delta^2\text{H}) \approx 6 - 8\text{‰}$ ); dieser Anstieg wurde jedoch durch eine bimodale und räumlich variable Signaturfluktuation überlagert. Dies konnte anteilig Zeiten mit deutlichen Niederschlagsereignissen zugeordnet werden; eine eindeutige Abtrennung zwischen „Event“ und „Pre-Event“ war dennoch nicht möglich.

## 5.6 Bewertung / Zwischenfazit

Im vorliegenden Kapitel wurden Niederschlagsmengendaten des DWD (DAT1) sowie Isotopensignatur-Datensätze des GNIP-Systems (DAT2) für das Staatsgebiet der Bundes-

republik Deutschland ausgewertet. Beide Datenanalysen weisen auf eine zeitlich und räumlich deutlich heterogene Verteilung für sowohl Niederschlagsmengen als auch deren Isotopensignaturen hin. Durch geeignete Wahl eines Niederschlagswassers als Injektionswasser eines Tracer-Experimentes ist es möglich, einen deutlich messbaren Unterschied in den Signaturen ( $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ ) zwischen „Tracer“-wasser und Hintergrund zu realisieren. Das Tracer-Kriterium einer deutlichen Unterscheidbarkeit ist somit erfüllt. Zugleich existiert jedoch eine erhebliche Unsicherheit bezüglich der isotopischen Zusammensetzung des natürlich versickernden Niederschlages, welcher letztlich zur Grundwasserneubildung beiträgt. Von einer zeitlichen und / oder einer räumlichen Konstanz der Stabilisotopensignaturen im Grundwasser eines Standortes kann somit nicht per-se ausgegangen werden. Diese Einschätzung – basierend auf der Gesamtanalyse der Daten – hat einen rein qualitativen Charakter und benötigt weiterführende Standort-spezifische Analysen.

Die beiden Feldstandorte sowie das Wülknitz-Beispiel zeigen in diesem Kontext, dass eine Untersuchung eben dieser Vor-Ort-Gegebenheiten unerlässlich ist (siehe auch [IAEA 2013](#)), insbesondere wenn die Nachverfolgung der Niederschlagswässer im Grundwasser nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ erfolgen soll (d.h. Transportparameterermittlung). Zu den empfohlenen Untersuchungen zählen u.a. die Bestimmung von Niederschlagsmengen, Niederschlagswasser-Isotopien und Grundwasserneubildungsraten sowie die Abschätzung des Schutzpotentials der Grundwasserleiter-Überdeckung. Im Rahmen der finanziellen und technischen Möglichkeiten sollten zusätzlich Grundwasserproben genommen werden (insofern geeignete Beobachtungspunkte existieren), um Abschätzungen der Schwankungen validieren zu können. Die dauerhafte Etablierung eines Grundwasser-Isotopen-Monitoring-Netzwerkes mit international anerkannten und vor allem einheitlichen Probenahme-Regelungen (analog dem GNIP-System für Niederschlagswasser und dem GNIR-System (Global Network for Isotopes in Rivers) für Oberflächenwasser) wäre auf lange Sicht empfehlenswert.

Die Bewertung der Signal-Rausch-Verhältnisse an einem spezifischen Standort ist letztlich mit einer Reihe an Voruntersuchungen (s.o.) und damit mit zusätzlichen Kosten verbunden. Dies wiederum widerspricht den Anforderungen an einen „idealen“ Tracer. Mit fortschreitender Einführung der kosteneffizienteren, anwenderfreundlichen Laserbasierten Messmethoden (z.B. Cavity-Ring-Down-Spectroscopy, [BRAND ET AL. 2009](#), [WALKER ET AL. 2016](#)) mag sich diese Einschätzung im Laufe der nächsten Jahre ändern. Aktuell stellen die Analysekosten in den meisten Fällen aber noch einen limitierenden Faktor dar.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen widmen sich die nachfolgenden Kapitel 6 bis 8 u.a. der Thematik des isotopischen Signal-Rausch-Verhältnis und dessen Einfluss auf die Qualität der Parameterermittlung; in Kapitel 8 wird eine Hintergrundschwankung experimentell nachgebildet.

*Aufgrund des kumulativen Charakters dieser Arbeit enthält Kapitel 6 eine Vielzahl von Abschnitten, welche aus Erstautor-Publikationen extrahiert wurden.*

## 6 Bewertung des Transportverhaltens und der Stabilität von Niederschlagswässern im porösen Medium

(Experimente und Modellsimulationen auf Laborskala)

### 6.1 Zweck dieses Kapitels

Die Möglichkeit der Nachverfolgung von Niederschlagswässern anhand der natürlichen Variationen in den physikalischen ( $\rightarrow$  Signaturen  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ ) und chemischen Eigenschaften ( $\rightarrow$  EC) liegt letztlich im Entstehungsprozess ( $\rightarrow$  UK 3.2) begründet. Wenn natürliches Niederschlagswasser durch grundwassergesättigte poröse Medien strömt und damit originäre Porenwässer (zeitweise) verdrängt, so sind (i) Veränderungen der isotopischen Zusammensetzung (Bezug: Wassermoleküle) sowie (ii) mehr oder weniger intensiv ausgeprägte Störungen des chemischen Gleichgewichtes (Bezug: Wasserinhaltsstoffe) zu erwarten. In der Realität finden beide Prozesse i.d.R. zugleich statt.

Die erste Aufgabe dieses Kapitels besteht in einer Bewertung der  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen bezüglich Signalstabilität und Transportverhalten im Vergleich zu klassischen Tracern. Dies erfolgt im erzwungenen Kontakt zum natürlichen Sediment, sowohl im Kleinsäulen-Durchströmungsversuch (LAB1 bis LAB3) als auch im quasi-stationären Batch-Reaktorversuch (LAB4, LAB5). Vor dem Hintergrund begrenzter Signatur-Schwankungsbreiten ( $\rightarrow$  UK 5.4) werden Limitationen der Analytik ( $\rightarrow$  UK 3.1.3) bewertet (LAB3, MOD1).

Zweite Aufgabe dieses Kapitels soll es sein, etwaige Modifikationen der hydrochemischen Zusammensetzung und damit des EC-Wertes während der Niederschlagswassermigration bezüglich ihrer Relevanz zu bewerten. Dies erfolgt vor dem Hintergrund der Nutzung von EC als Proxy-Indikator für den Durchbruch des vergleichsweise gering mineralisierten Niederschlagswassers. Diese Bewertung erfolgt als begleitender Teil o.g. Experimente LAB1 bis LAB5 sowie als eigenständige Modellsimulation MOD2.

### 6.2 Durchströmungsversuche mit künstlicher Isotopenmarkierung (LAB1)

In der Theorie gelten die Stabilisotopen der Wassermolekül-Elemente als rein konservativ transportierte Komponenten (z.B. [BECKER & COPLEN 2001](#), [KOENIGER ET AL. 2010](#), siehe auch zitierte Studien in UK 3.3). Infolge dieses Umstandes sind Unterschiede zu herkömmlichen, i.d.R. nicht-inerten Markierungsmitteln ( $\rightarrow$  UK 2.2.2) zu erwarten.



Dieser Abschnitt wurde beim Wissenschaftsjournal „*Journal of Hydrology*“ als Teil des Fachartikels „*Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers*“ veröffentlicht.

Fachartikel-Kapitel 3.1., 3.3. sowie 4.2; ESM S1, S2 und S3

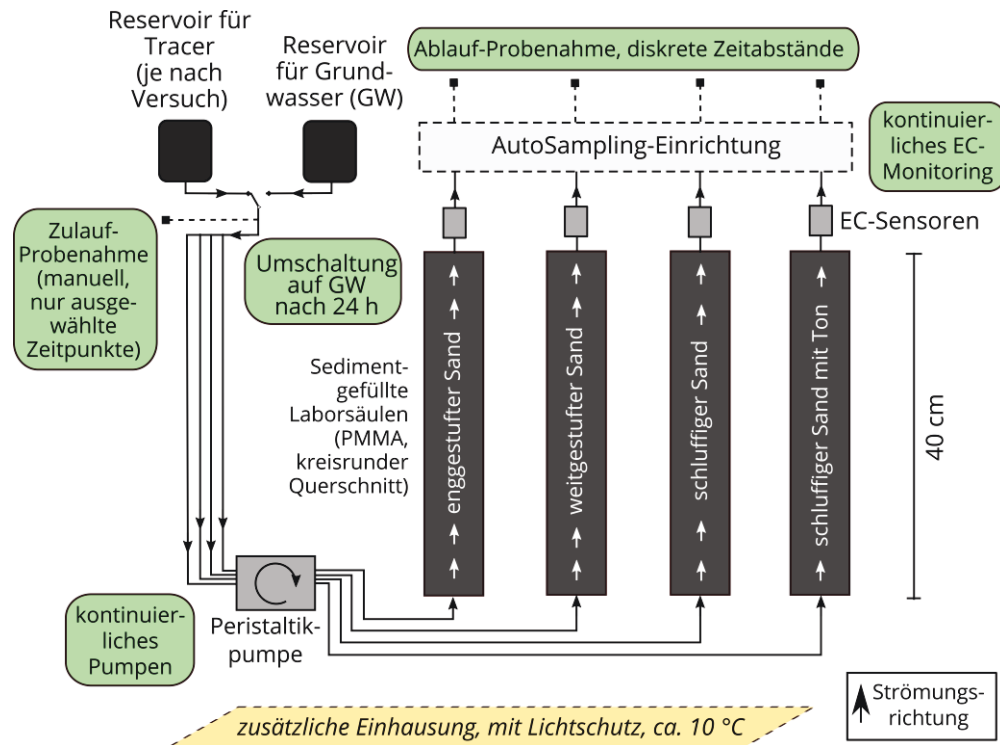
Um den Prozess des reinen Wassermolekül-Transports isoliert von chemischen Störungen betrachten und in einen qualitativen sowie quantitativen Vergleich zu den klassischen Tracern stellen zu können, wurden vier Durchströmungsexperiment-Serien mit künstlicher Isotopenmarkierung unter kontrollierten hydraulischen und thermischen Bedingungen realisiert. Hierfür wurden Labor-Kleinsäulen zunächst mit natürlichem Grundwasser vollständig aufgesättigt (→ Abbildung 4-6). Es standen vier luftgetrocknete Lockersedimente mit variabler Zusammensetzung zur Verfügung: (i) enggestufter Sand, (ii) weitgestufter Sand, (iii) schluffiger Sand sowie (iv) schluffiger Sand mit Tonanteil (Kaolinit) – vergleiche Tabelle B6-1 im Anhang. Die Sedimente (i) bis (iv) besitzen einen direkten Kontext zum Feldstandort in Pirna (→ UK 4.6.2). Die jeweiligen Schlämmkornanteile ( $d_{Korn} < 63 \mu m$ ) variieren zwischen 0% (i) und ~14% (iv), während der Grad der Ungleichförmigkeit von (i) bis (iv) deutlich zunimmt ( $C_U = d_{60\%}/d_{10\%} = 3 - 19$ ). Startend bei ca.  $3-4 \times 10^{-4} m s^{-1}$  sinkt  $K$  in gegenläufiger Reihenfolge bis auf  $3 \times 10^{-7} m s^{-1}$  ab (im vollständig wassergesättigten Zustand und bezogen auf ~10 °C). Die Kornverteilungslinien sind im Anhang (→ Abbildung B6-1) hinterlegt.

Bei allen vier Säulen erfolgte eine 24-stündige Applikation eines isotopisch-synthetischen Regens (→ Tabelle B6-2), gefolgt von einer erneuten und kontinuierlichen Zugabe von nicht-markiertem Grundwasser. In jeweils separaten Durchläufen erfolgte die Durchführung der Vergleichsexperimente mit den klassischen Tracern (Uranin, Natriumchlorid, Kaliumbromid) nach dem gleichen Schema und bei nahezu identischen Strömungsbedingungen. Das genutzte Grundwasser wurde direkt am Feldstandort in Pirna extrahiert (→ Abbildung 4-13 und Tabelle 4-9, Messstelle FI5; Entnahme mittels Grundwasser-Probenahmepumpe MP-1 (Fa. Grundfos) nach Verwerfen des Standwassers). Dieses Grundwasser dient sowohl als Hintergrund-Referenz als auch als Grundlage für das Anmischen der klassischen Tracersubstanzen und zur Herstellung des isotopisch-synthetischen Regens. Für diesen wurde dem chemisch ansonsten unveränderten Grundwasser sehr geringe Mengen ( $\mu l$ -Bereich) an Deuteriumoxid bzw. Wasser- $^{18}O$  beigemischt (BINDER ET AL. 2019B). Die Isotopensignatur ( $\delta^2H \approx -35,6\text{‰}$ ,  $\delta^{18}O \approx -2,9\text{‰}$ , vs. VSMOW2) orientiert sich an typischen Sommer-Niederschlägen, welche am Testfeldstandort Pirna (→ UK 4.6.2) erfasst wurden, und ist isotopisch etwas schwerer als der BRD-weite Medianwert im Sommer (→ Tabelle 5-2).

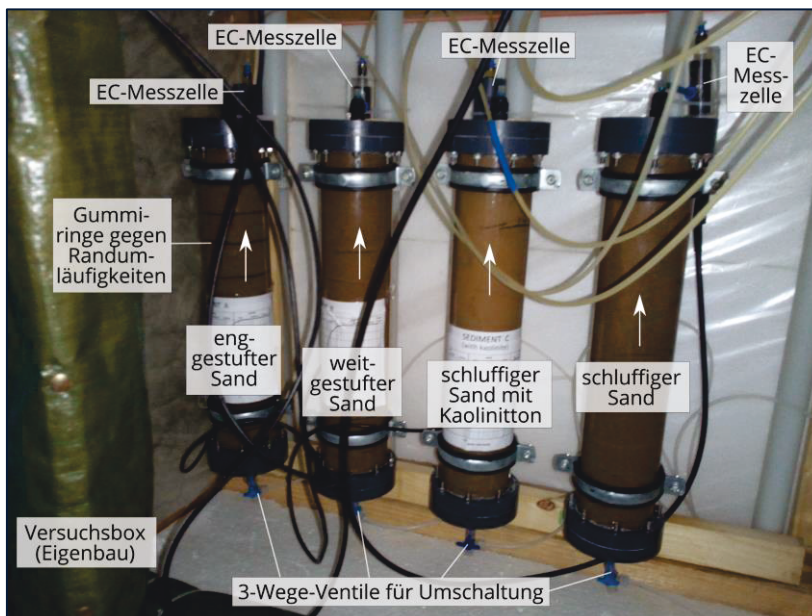
Mit Ausnahme des Summenparameters EC, welcher zusätzlich am Säulenablauf mittels On-Line-Konduktometrie erfasst wurde, erfolgte die Bestimmung aller Tracer-Durchbruchindikatoren ( $\delta^2H$ ,  $\delta^{18}O$ , EC, Bromid-Konzentration, Uranin-Konzentration) im Nachgang des Experiments. Hierfür wurden Wasserproben (ca. 15 ml) in dis-

kreten Zeitabständen genommen (→ automatischer Probenehmer in Abbildung 4-9).

Die Prozedur der Tracer-Applikation und der nachfolgenden Monitoring-Phase ist in Abbildung 6-1 schematisch wiedergegeben; ein Beispielfoto der bezüglich der Tracer-Eingaben repetitiven Versuchsdurchführung findet sich in Abbildung 6-2. Weitere Informationen (z.B. Durchströmungsraten) sind im Anhang sowie in [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) zu finden.



**Abbildung 6-1.** Schematische Darstellung des experimentellen Setups der Säulenexperimente mit künstlichen Tracern [aus Ergänzungsmaterial von [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) entnommen und übersetzt, zusätzlich Säulenbezeichnungen vereinheitlicht und geringfügige Layout-Änderungen vorgenommen]

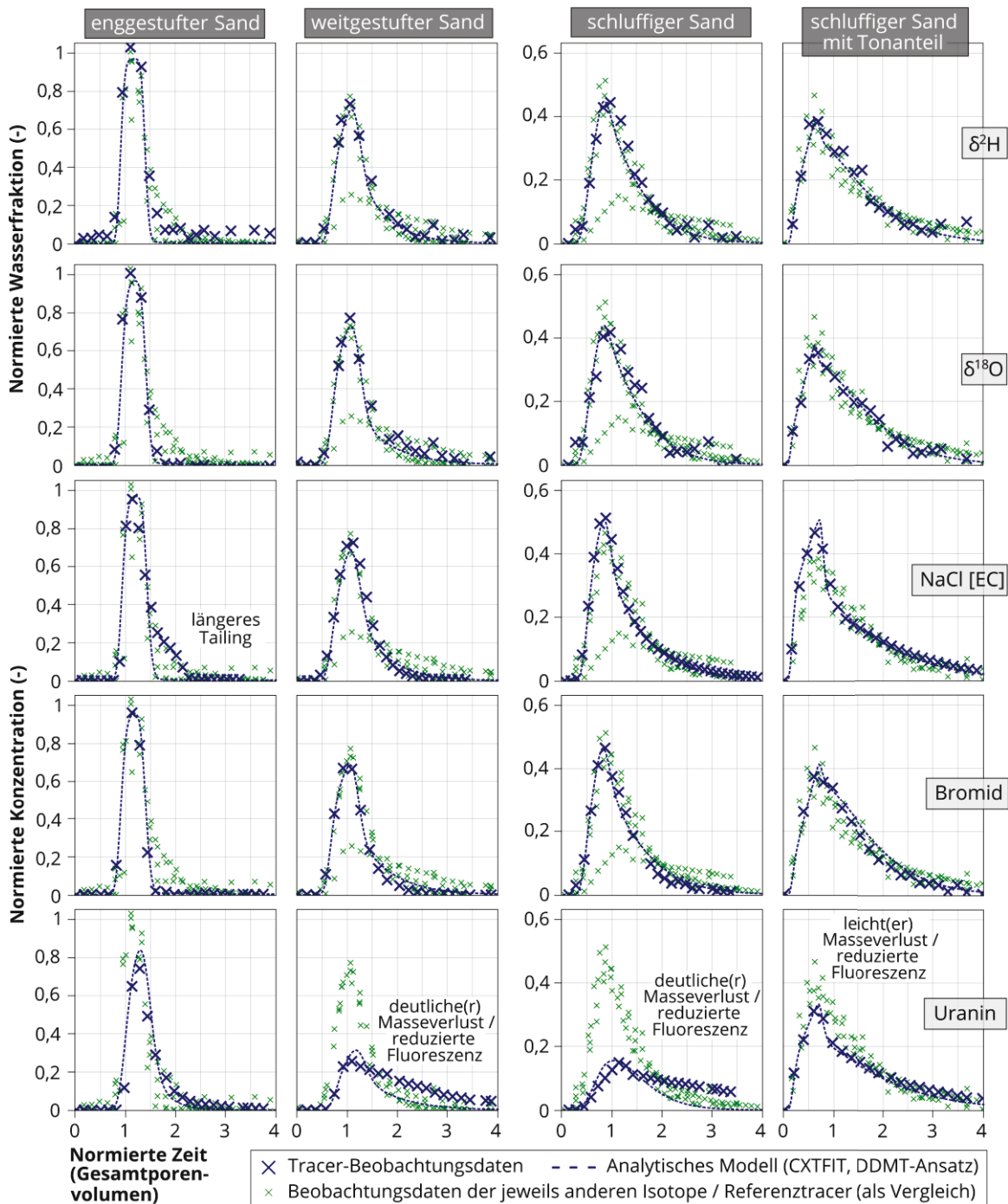


**Abbildung 6-2.**

Foto des Durchströmungsversuchs mit NaCl inklusive Erfassung des EC-Wertes über die am Abfluss angekoppelten Messzellen.  
[Foto: 18.12.2016]

[Hinweis: die gezeigte Reihenfolge der Säulen unterscheidet sich von der Darstellung in Abbildung 6-1 sowie der Reihenfolge der Auswertungen]

Die jeweiligen Tracer-Durchbruchkurven sind in normierten Wasserfraktions-Zeit-Diagrammen ( $\rightarrow \delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ ) bzw. in normierten Konzentrations-Zeit-Diagrammen ( $\rightarrow$  Referenztracer) der Abbildung 6-3 vergleichend aufgetragen. Zum Ausgleich kleiner Unterschiede in der Darcy-Geschwindigkeit ( $\rightarrow$  Tabelle B6-3) wird eine dimensionslose Zeitskala (ausgetauschte Gesamtporenvolumina) verwendet.



**Abbildung 6-3.** Aufgezeichnete Durchbruchkurven für den isotopisch-synthetischen Regen ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) sowie die Referenztracer (NaCl (hier: diskrete Probenahmen für EC), Bromid, Uranin). Dargestellt sind zusätzlich die Best-Fit-Anpassungen durch das analytische Modell CXTFIT unter Annahme doppelporöser Sedimente (DDMT). [Grafik aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) entnommen, übersetzt]

Mit Ausnahme des verwendeten Fluoreszenzfarbstoffes Uranin zeigen alle applizierten Substanzen (Stabilisotopen in Form des isotopisch-synthetischen Regens sowie die Referenztracer) sehr ähnliche, weitestgehend konservative Transportverhalten (→ statistische Analyse in [BINDER ET AL. 2019B](#) / Ergänzungsmaterial S3). Abweichungen sind u.a. auf verschiedene Diffusionsraten infolge deutlich unterschiedlicher Molekülmassen zurückzuführen. Das bei NaCl beobachtete längere Tailing wurde in ähnlicher Form bereits durch [MASTROCICCO ET AL. \(2011\)](#) berichtet und ist auf Ionenaustauschprozesse zurückzuführen. Details zur inversen Parameteranpassung (→ simulierte Durchbruchkurven in Abbildung 6-3) sind in Tabelle B6-3 und [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) dokumentiert; bezüglich Letzteren sei auf Ergänzungsmaterial S2 verwiesen.

### 6.3 Durchströmungsversuche mit natürlichen Niederschlagswässern (LAB2, LAB3)

#### 6.3.1 Versuchsaufteilung entsprechend des isotopischen Signal-Rausch-Verhältnisses

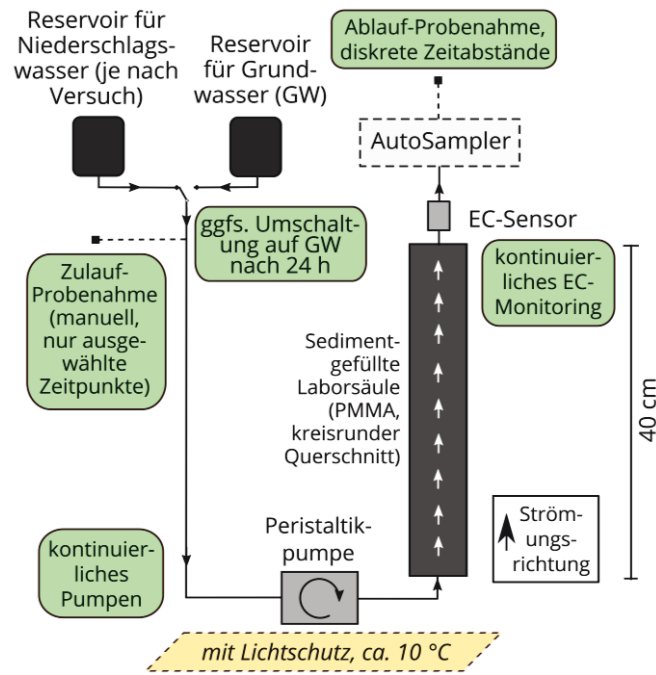
Aufbauend auf den Erkenntnissen der in UK 6.2 vorgestellten Experimente (mit isolierter Betrachtung der Isotopenkomponenten) werden folgend Experimente mit realen Niederschlagswässern beschrieben. Bei diesen Versuchen werden die Isotopensignaturen  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  sowie der EC-Wert für die Detektion des Durchbruches herangezogen. Die in den Experimenten verwendeten Niederschlagswässer (→ Tabelle 6-1) wurden zum einen direkt am Testfeldstandort in Pirna gesammelt (im Rahmen der Studie [TRITSCHLER ET AL. 2019](#)), zum anderen in Dresden, Sachsen und Lückendorf/Oybin, Sachsen.

**Tabelle 6-1.** Verwendete Niederschlagswässer [aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#), übersetzt und redundante Informationen (z.B. Koordinaten) entfernt, Isotopenwerte und EC-Werte ergänzt].

Niederschlagswasser	Isotopensignaturwerte <sup>1</sup>   EC-Wert (Mittelwert über Proben)	Sammelstandort und -zeitraum	Sammelmethode	Applikation in Säule ...
Sommerregen (SNR ↓) <sup>2</sup>	$\delta^2\text{H}$ : -50,8 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ : -7,3 ‰ EC: 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Pirna, Sachsen   Mai und Juni 2016 <sup>3</sup>	Niederschlagswasser-Totalisator gemäß den GNIP/IAEA-Anforderungen	enggestufter Sand (jeweils 24 h Zugabe des Niederschlags, im Wechsel mit längerer Zugabe von Grundwasser); entspricht LAB3 → <a href="#">BINDER ET AL. (2019B)</a>
Gebirgsregen (SNR ↓)	$\delta^2\text{H}$ : -47,6 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ : -5,4 ‰ EC: 37 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Lückendorf / Oybin, Sachsen   Juni bis September 2013 <sup>4</sup>		
Altschnee (SNR ↓)	$\delta^2\text{H}$ : -74,0 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ : -11,1 ‰ EC: 139 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Dresden, Sachsen   Januar 2016   ~4 Tage nach Schneefall-Ereignis	direkte Sammlung, anschließend kontrolliertes Schmelzen (reduzierter Atmosphärenkontakt); Lagerung in abgeschlossenen Fässern bzw. im IBC <sup>5</sup>	
Neuschnee (SNR ↑)	$\delta^2\text{H}$ : -122,3 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ : -16,5 ‰ EC: 42,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Dresden, Sachsen   Januar 2017   direkt während bzw. nach Schneefall-Ereignis		weitgestufter Sand (24h Zugabe), sandiger Kies (kontinuierlich); entspricht LAB2 → <a href="#">BINDER ET AL. (2019A)</a>

<sup>1</sup> in Referenz zum internationalen Standard VSMOW2; <sup>2</sup> SNR ↓ und ↑ ... genutzte Symbolik für „niedrige“ und „hohe“ SNRs  
<sup>3</sup> Sammlung durch großskaligen Regensammler in [TRITSCHLER ET AL. \(2019\)](#); <sup>4</sup> Sammlung durch Dritte (Nutzung einer nicht mehr benötigten Rückstellprobe eines Projektes zur Thematik der Isotopensignaturverteilung in Niederschlagswässern in der sächsisch-tschechischen Grenzregion → siehe u.a. [IGÖ & IGW 2015](#)); <sup>5</sup> IBC ... Intermediate Bulk Container





Das zugrundeliegende Versuchskonzept (→ Schema in Abbildung 6-4) ist in sehr weiten Teilen identisch zum bisherigen Vorgehen (→ UK 6.2). Besonderheiten und Beobachtungen werden in UK 6.3.2 und 6.3.3 beschrieben. Details zu u.a. Applikationsarten/-zeiten sowie zu Darcy-Geschwindigkeiten sind den Tabellen B6-2 und B6-3 zu entnehmen.

**Abbildung 6-4.** Schematische Darstellung des Setups der Kleinsäulenexperimente mit natürlichen Niederschlagswässern. Dieses Setup wurde für 3 Sedimente in separaten Aufbauten realisiert.

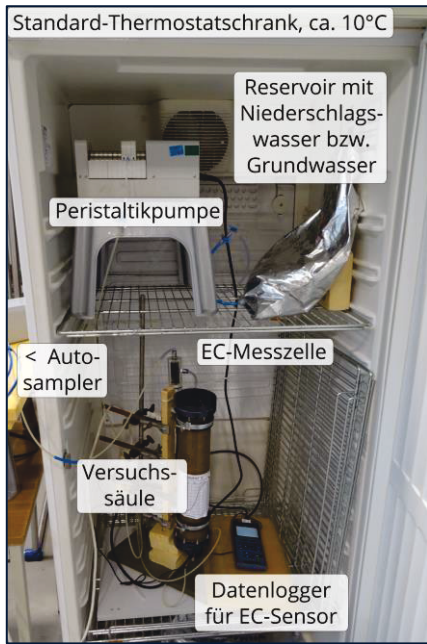
### 6.3.2 Analyse des isotopisch sehr leichten Neuschnee-Schmelzwassers (LAB2)

Dieser Abschnitt wurde bei „Hydrogeology Journal“ als Teil der Technischen Notiz „Application of snowmelt as an active and inexpensive dual isotope groundwater tracer“ veröffentlicht.

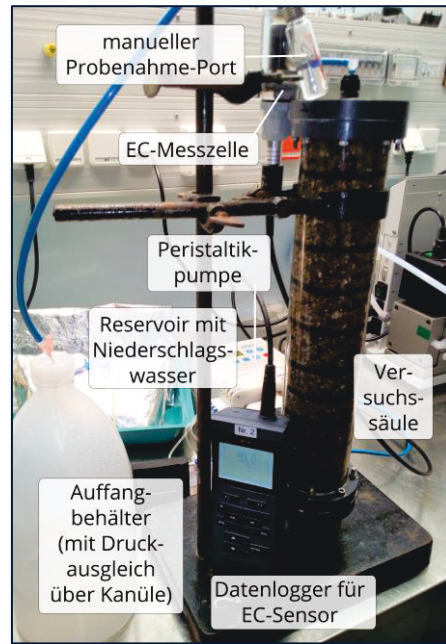
Abschnitte „Laboratory testing comparing snowmelt isotopes and EC“ und „Breakthrough behaviour of snowmelt in the laboratory experiments“; Ergänzungsmaterial S1

Der nachfolgend beschriebene Versuch mit dem isotopisch sehr leichten Neuschnee-Schmelzwasser (LAB2) dient der Prüfung auf Kongruenz der Isotopensignale  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  untereinander und im Vergleich zum EC-Wert. Der Versuch ist Teil der Vorbereitung einer Feldskala-Applikation dieser Schneeschmelze (→ FELD3).

Die Applikation des Schmelzwassers in die mit weitgestuftem Sand gepackte Säule (Abbildung 6-5) sowie dessen Detektion während des Durchbruches erfolgte analog dem Versuch mit dem isotopisch-synthetischen Regen (siehe dort). Zur Abdeckung der großen  $K$ -Wert-Bandbreite am Testfeldstandort Pirna wurde das bisherige Sediment-Spektrum um einen sandigen Kies erweitert (→ Tabelle B6-1, Abbildung B6-1 im Anhang). Infolge der höheren hydraulischen Leitfähigkeit (ca.  $7 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ) ist bei gleichen hydraulischen Gradienten von höheren Fließgeschwindigkeiten eines durchströmenden Niederschlagswassers und somit kürzeren Kontaktzeiten auszugehen. Zur Simulation dieses Umstandes wurde diese Säule (→ Abbildung 6-6) entsprechend schneller durchströmt; die Probenahme erfolgte aufgrund der nur wenige Stunden betragenden Versuchszeiten manuell. Zudem erfolgte die Niederschlagswasser-Zugabe kontinuierlich; u.a. zur Vermeidung von Dichte-bedingten Effekten während einer Wiederaustragsphase des Vergleichstracers (NaCl). Aus primär technischen Gründen (u.a. Probemengen) erfolgte keine Analyse der Ionenkonzentrationen.

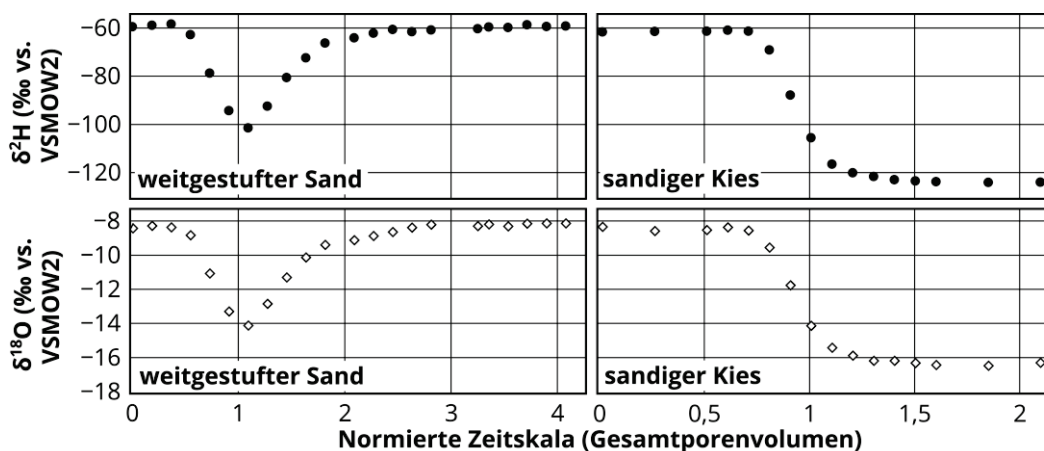


**Abbildung 6-5.** Versuchsfoto der 1-tägigen Applikation der Schneeschmelze (LAB2) in die mit weitgestuftem Sand gefüllten Säule. [Eigenes Foto, Datum: 07.02.2017]



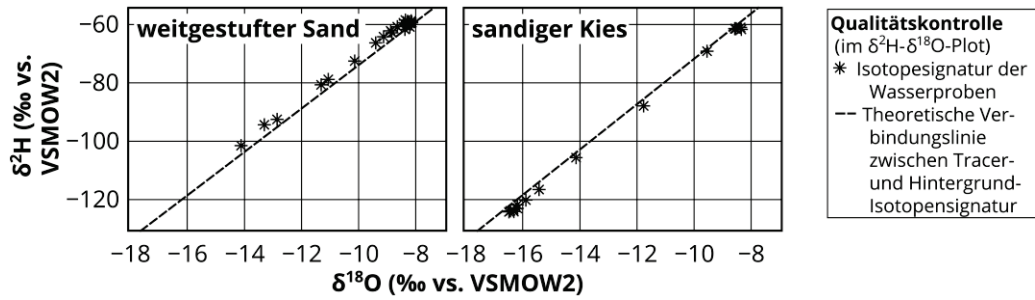
**Abbildung 6-6.** Versuchsfoto der kontinuierlichen Applikation der Schneeschmelze (LAB2) in die mit sandigem Kies gefüllten Säule. [Eigenes Foto, Datum: 07.08.2017]

Die jeweils erfassten Durchbruchkurven für  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\rightarrow$  Abbildung 6-7) weisen auf den ersten optischen Blick eine sehr hohe Übereinstimmung zueinander auf. Werden die jeweils zueinander gehörigen Signaturwerte direkt miteinander verglichen, so fällt jedoch auf, dass die jeweiligen Datenpunkte entgegen den Erwartungen nicht vollständig auf der theoretischen Verbindungslinie zwischen Tracer- und Hintergrundsignal ( $\rightarrow$  Abbildung 6-8) zu liegen kommen. Die Abweichung ist hierbei keiner eindeutigen Richtung zuzuordnen: Im Fall des weitgestuften Sandes sind die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte um  $\sim 0,4\text{‰}$  (im Mittel) ins Negativere verschoben, während die Verschiebung beim Experiment mit sandigem Kies etwa  $\sim 0,3\text{‰}$  ins Positivere beträgt.



**Abbildung 6-7.** Durchbruchkurven für  $\delta^2\text{H}$  (oben) und  $\delta^{18}\text{O}$  (unten) in den Durchströmungsexperimenten mit isotopisch sehr leichtem Schneeschmelzwasser. Die Isotopensignaturen wurden in den zu diskreten Zeitpunkten genommenen Wasserproben mittels Stabilisotopenanalytik bestimmt. [Grafik aus [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) entnommen, übersetzt]

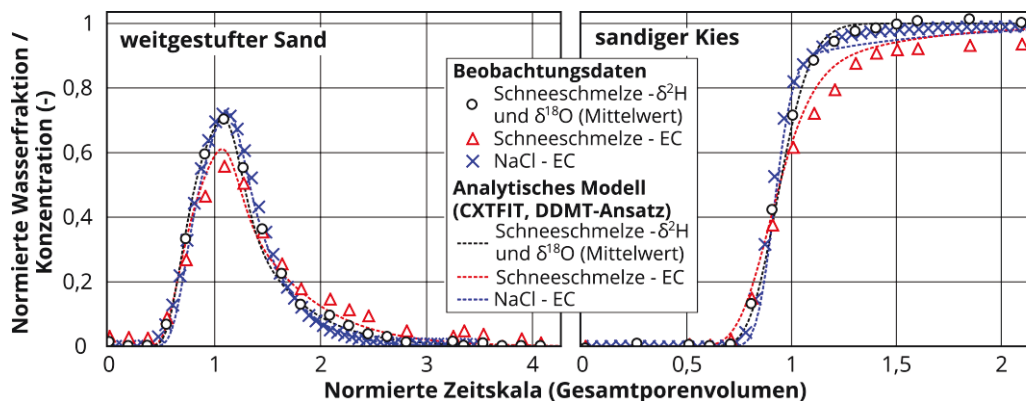




**Abbildung 6-8.** Prüfung auf Gleichlauf der Isotopensignale mittels Darstellung im  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm. [Daten entsprechend Abb. 6-7; Grafik aus [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) entnommen, übersetzt]

Infolgedessen, dass die Verschiebung über die jeweilige Versuchszeit nahezu konstant bleibt und die Bestimmung der Signaturwerte der beiden Experimente zudem in zwei separaten, voneinander unabhängigen Messsequenzen erfolgte, ist eher von leichten Messfehlern (Stichwort „Richtigkeit“ der Messwerte → UK 3.1.3) auszugehen als von einer Sediment-bedingten Isotopenfraktionierung. Komplet auszuschließen ist diese zweite Möglichkeit jedoch nicht. Die kombinierte Unsicherheit des Systems ist dennoch als sehr gering einzuschätzen: diese führt bezüglich der initialen Gesamtauslenkung zu hohen isotopischen SNRs mit Werten über 40 (z.T. bis zu 60). Während des Durchbruches im 24 h-Versuch werden SNRs von ca. 30 bis 40 erreicht.

Während der Migration des Schneeschmelzwassers im porösen Medium erfolgt eine zeitlich-örtliche Veränderung der Salinität. Dies ist in Form einer zum Hintergrundwert des Grundwassers ( $\sim 0,55 \text{ mS cm}^{-1}$ ) inversen Tracer-Durchbruchskurve sichtbar, d.h. es tritt eine anteilige Reduktion der EC-Werte in den Wasserproben auf (→ Abbildung 6-9). Im Fall des 24h-Pulses wird kurzfristig ein Wert von  $\sim 0,29 \text{ mS cm}^{-1}$  erreicht; bei der kontinuierlichen Eingabe pegelt sich der Wert nach zwei Porenvolumina bei  $\sim 0,08 \text{ mS cm}^{-1}$  ein. Wird der Verlauf auf die Skala Tracer-zu-Hintergrund skaliert, so fallen im Vergleich zu den Isotopensignaturen eine Abschwächung des Peakwertes, zudem eine leichte Verzögerung sowie ein verstärktes Tailing auf. Dieses Phänomen wird nicht bei einer separaten Applikation des NaCl-Tracers beobachtet.



**Abbildung 6-9.** Normierte Durchbruchkurven für  $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$  des Neuschnees und für den EC-Wert im Vergleich zu einem herkömmlichen Natriumchlorid-Tracer. Die EC-Wert-Veränderung war negativ (→ invers) infolge der Migration des Niederschlagswassers und positiv infolge des Natriumchlorid-Tracer-Durchbruches. [Grafik aus [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) entnommen, übersetzt]

Für Informationen zur inversen Parameterermittlung (→ simulierte Durchbruchkurven in Abbildung 6-9) sei auf Tabelle B6-4 und im Detail auf [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) verwiesen – insbesondere auf das Material S1.

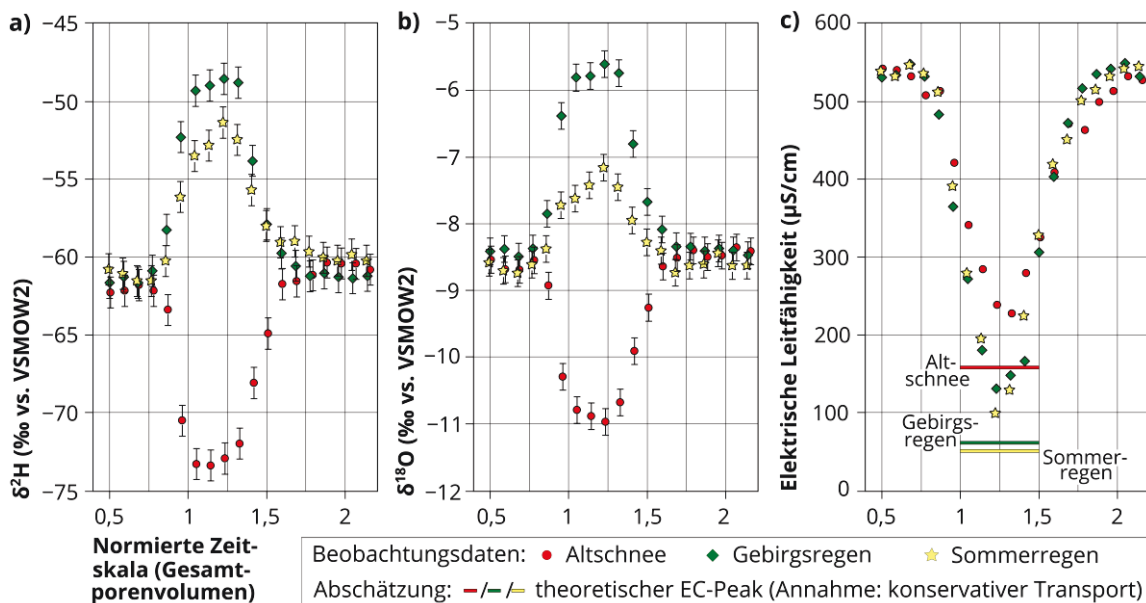
### 6.3.3 Analyse der isotopisch schwach ausgelenkten Niederschlagswässer (LAB3)

Dieser Abschnitt wurde beim Wissenschaftsjournal „*Journal of Hydrology*“ als Teil des Fachartikels „*Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers*“ veröffentlicht.

Fachartikel-Kapitel 3.1., 3.3. sowie 4.3; ESM S1

Der Fokus der hier beschriebenen Applikationen der beiden natürlichen Regenwässer sowie des Altschnee-Schmelzwassers (LAB3) liegt auf der Bewertung der Relevanz auftretender Analysefehler (→ UK 3.1.3). Des Weiteren werden die bereits in LAB2 beobachteten EC-Wert-Modifikationen weiter untersucht, um die Datenbasis zu erhöhen. Das Vorgehen ist identisch zur Zugabe des isotopisch-synthetischen Niederschlagswassers in die mit enggestuftem Sand gepackte Säule (→ UK 6.2). Es wird daher auf eine nochmalige Erläuterung verzichtet und für Details auf [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) verwiesen, sowie auf die Tabelle 6-1 und den Anhang B dieser Arbeit.

In Abbildung 6-10 sind die Ergebnisse ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , EC) der drei Durchströmungsversuche dargestellt (jeweils als Zoom auf den Zeitraum des eigentlichen Durchbruchs). Abbildung 6-11 (nächste Seite) zeigt hierzu die  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramme.

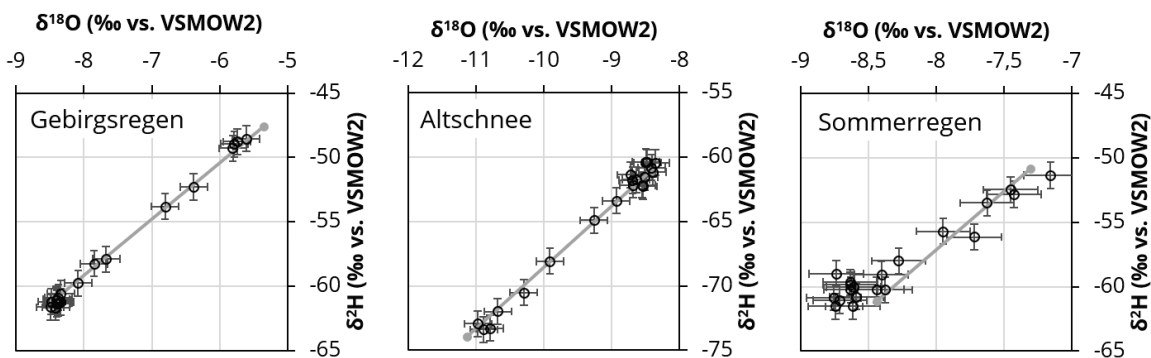


**Abbildung 6-10.** Durchbruchkurven für a)  $\delta^2\text{H}$ , b) für  $\delta^{18}\text{O}$  und c) für den EC-Wert für drei Niederschlagswässer (Gebirgsregen, Altschnee und Sommerregen). Die applizierten Wässer weisen jeweils nur geringe Abweichungen der isotopischen Zusammensetzung in Relation zum Hintergrundwasser (Grundwasser aus Pirna) auf. [Grafik aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) entnommen, übersetzt]

Grundsätzlich verhalten sich die hier eingegebenen Wässer wie der Neuschnee (→ UK 6.3.2): Während des Durchbruches des Altschnees kommt es zu einer zeitlich begrenzten Verschiebung der gemessenen Signaturwerte ins Negativere. Bei den Re-

genwässern erfolgt die Verschiebung ins Positivere (entsprechend der im Vergleich zum Grundwasser schwereren isotopischen Zusammensetzung der Regenwässer). Bezüglich der EC-Wert-Modifikation bestätigen sich die bisherigen Beobachtungen. Es besteht hierbei eine gewisse Systematik: bei allen Niederschlagswasser-Applikationen in diesem Sedimenttyp erreicht der normierte EC-Wert lediglich 80% bis 90% des von den Isotopen  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  vorgegebenen Sollwertes. Der Leser sei für weitere Analysen zu diesem Phänomen auf die Abschnitte 6.5 und 6.6 verwiesen.

Der wesentliche Unterschied zum Neuschnee-Versuch besteht in den deutlich geringeren SNR-Werten sowohl bezüglich der initialen Tracer-Eingabe als auch während des eigentlichen Durchbruches. Dies spiegelt sich in den relativ großen Fehlerbalken wider (→ Abbildungen 6-10 und 6-11). Mit Ausnahme des Sommerregens liegen alle Datenpaare auf der theoretischen Verbindungslinie ‚Tracer-Grundwasser‘ (→ Abbildung 6-11). Hier ist analog dem Neuschnee-Versuch von einem Messfehler (leichter Drift) auszugehen, welcher infolge der geringen Unterschiede zwischen Tracer (Sommerregen) und Hintergrund (Grundwasser) deutlich schwerer ins Gewicht fällt.



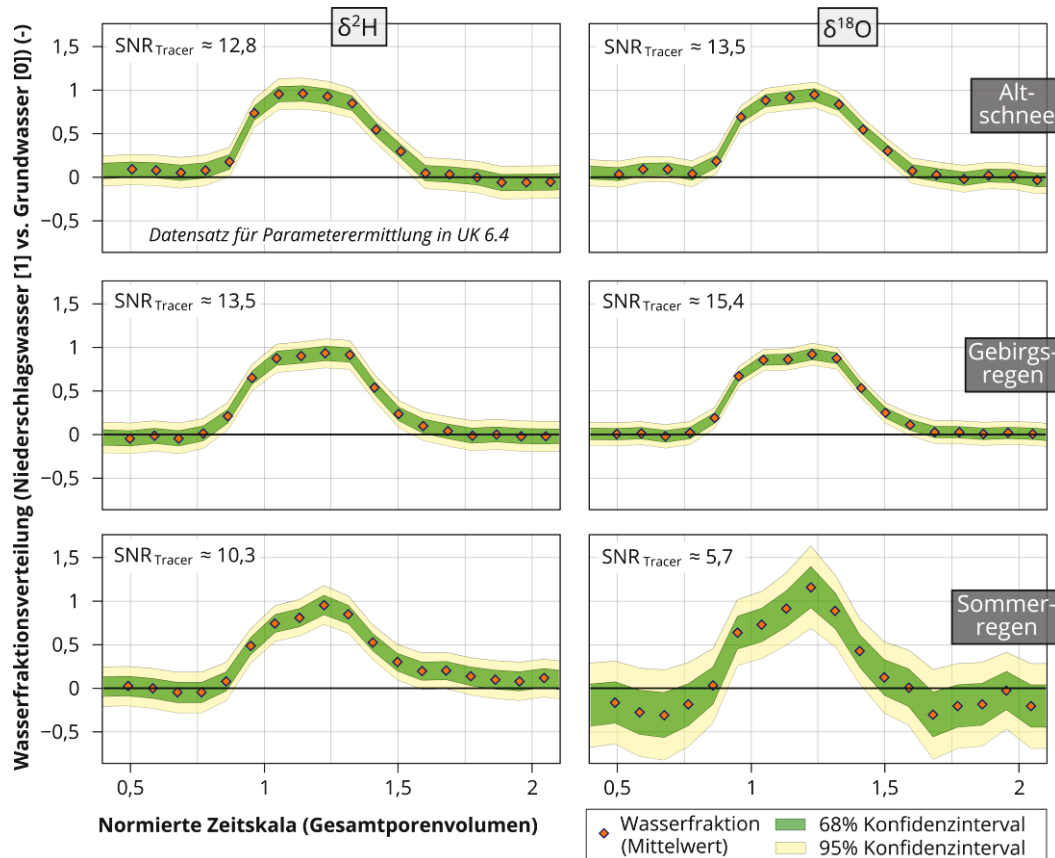
**Abbildung 6-11.** Zusammengehörige  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Datenpaare aus den Versuchen mit Gebirgsregen, Altschnee und Sommerregen. Darstellung im Isotopenplot inklusive theoretischer Verbindungslinie zwischen Niederschlagswasser- und Hintergrundsignatur (grau).

Analog zu anderen Tracersubstanzen (→ Abschnitt 2.2) besteht die Möglichkeit, Stabilisotopensignaturen auf eine „Szenario“-spezifische, gemeinsame Skala umzurechnen. Dies ist bereits in den Experimenten LAB1 und LAB2 durch direkte Skalierung der jeweiligen Proben-Signaturwerten zwischen den Hintergrund- und Tracer-Signaturen realisiert wurden. Da bei allen genannten Signaturwerten von theoretisch unabhängigen Messungen mit jeweils eigenen Unsicherheiten auszugehen ist, sollten diese Unsicherheiten ab Erreichen einer bestimmten Größenordnung berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich eine ungefähre Bandbreite für den normierten Wert (in Nutzung der verwendeten Symbolik in Gleichung 3-6) definiert durch

$$[C_{\text{norm,min}}, C_{\text{norm,max}}] = \frac{(\bar{x}_{\text{Probe}} \pm \sigma_{\text{Probe}}) - (\bar{x}_{\text{Hintergrund}} \pm \sigma_{\text{Hintergrund}})}{(\bar{x}_{\text{Tracer}} \pm \sigma_{\text{Tracer}}) - (\bar{x}_{\text{Hintergrund}} \pm \sigma_{\text{Hintergrund}})} \quad (6-1)$$

mit  $C_{\text{norm,min}}$  und  $C_{\text{norm,max}}$  [-] als normierte, dimensionslose Konzentrationen (im Fall der  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen entsprechend Wasserfraktionsanteile).

Wird Gleichung 6-1 auf die gemessenen  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Wasserproben angewendet und die Konfidenzintervalle (→ einfache und doppelte Standardabweichung) gebildet, so ergeben sich die in Abbildung 6-12 gezeigten Kurvenscharen. Hierbei sei (vereinfachend) eine einheitliche Messfehlerverteilung für Proben, Tracer und Hintergrundwasser angenommen – entsprechend der offiziell berichteten IRMS-Präzision des genutzten Systems ( $\delta^2\text{H}$ :  $\pm 1\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $\pm 0,2\text{‰}$ ). Unter Realbedingungen sind Präzisionswerte i.d.R. variabel (→ Gleichung 3-14); ebenfalls sollte die Richtigkeit der Messungen (d.h. die Qualität u.a. der Driftkorrektur) mit einbezogen werden.



**Abbildung 6-12.** Normierte Durchbruchkurven für  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  aus den Versuchen mit Gebirgsregen, Altschnee und Sommerregen mit Angabe der Fehlerbandbreite der Mischungsrechnung bei Berücksichtigung der jeweiligen Messfehler der Proben, des Tracers und des Hintergrundes. [Grafik aus [BINDER ET AL. \(2019b\)](#) entnommen, übersetzt]

Auch unter den vereinfachenden Normierungsannahmen zeigt sich ein weites Spektrum für die Qualität der Durchbruchkurven, z.T. ist ein „unruhiges“ Verhalten der Werte zu erkennen. Insbesondere die Aufzeichnung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Durchbruchkurve des Sommerregens ist für eine darauf aufbauende Parameterermittlung faktisch unbrauchbar. Der Grad der Richtigkeit der durchgeführten Messung ist, in Relation zur beobachteten Skala, hier nicht ausreichend. Infolgedessen zeigen sich hier deutliche Limitationen der Methodik, da die Messungen im Rahmen der normalen Funktionsgrenzen des IRMS-Systems liegen (d.h. keine Ausreißer). Im folgenden Abschnitt 6.4 wird in diesem Kontext der Einfluss der Präzision auf die Parameterermittlung näher

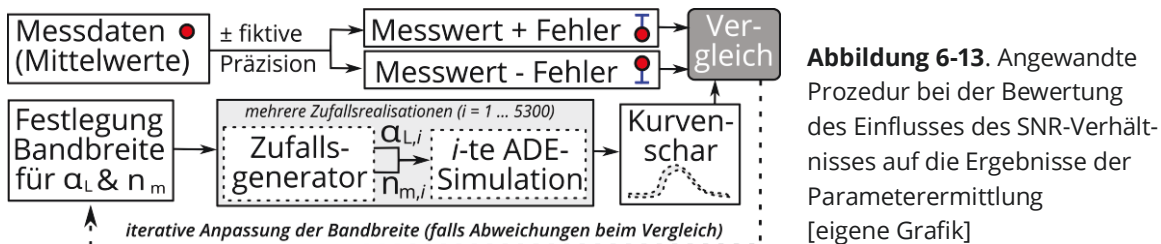
untersucht; für weitere Details sei u.a. auf [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) verwiesen.

#### 6.4 Bedeutung des isotopischen Signal-Rausch-Verhältnisses (MOD1)

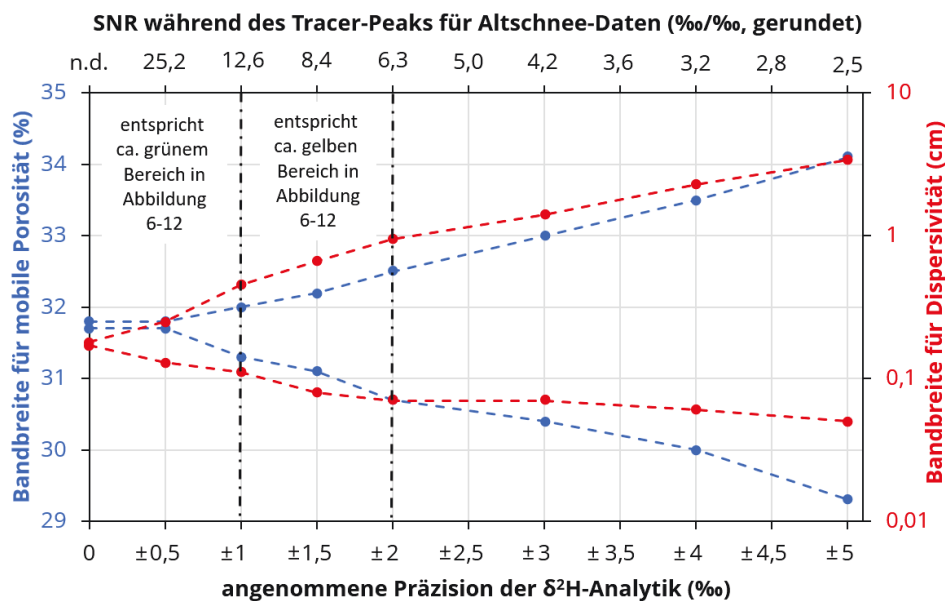
Dieser Abschnitt wurde beim Wissenschaftsjournal „*Journal of Hydrology*“ als Teil des Fachartikels „*Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers*“ veröffentlicht.

Fachartikel-Kapitel 5.1.

In manueller Ausführung der in [KLOTZSCH ET AL. \(2017\)](#) beschriebenen Prozedur zur adaptiven Parameterermittlung unter Berücksichtigung von Analysefehlern wurde der  $\delta^2\text{H}$ -Datensatz des Altschnee-Experiments ( $\rightarrow$  UK 6.3) unter vereinfachender Annahme eines Einporensystems ausgewertet. Es wurde CXTFIT für EXCEL verwendet. Im Unterschied zu [KLOTZSCH ET AL. \(2017\)](#), wo gleichmäßig verteilte Parameterkombinationen nacheinander abgelaufen wurden, wurde hier ein Monte-Carlo-Ansatz mit jeweils 5300 Realisationen gewählt. Das Vorgehen ist in Abbildung 6-13 wiedergegeben. Die Anpassung erfolgt manuell über einen visuellen Vergleich. Der deutliche Einfluss der Präzision auf das Ergebnis der inversen Parameterermittlung ist in Abbildung 6-14 zu sehen: Je ungenauer die Messung, desto stärker schwanken die Transportparameter. Weitere Details sind in [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) dokumentiert.



**Abbildung 6-13.** Angewandte Prozedur bei der Bewertung des Einflusses des SNR-Verhältnisses auf die Ergebnisse der Parameterermittlung [eigene Grafik]



**Abbildung 6-14.** Einfluss der analytischen Präzision auf die Parameterermittlung bezüglich mobiler Porosität und longitudinaler Dispersivität (hier exemplarisch:  $\delta^2\text{H}$ -Datensatz des Altschnee-Experiments). [Illustration der Ergebnis-Daten einer in [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) abgedruckten Tabelle]



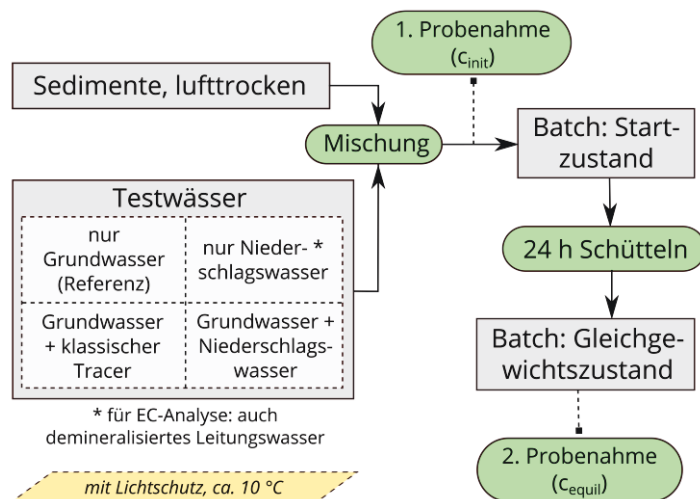
## 6.5 Batchversuche zur weiteren Stabilitätsbewertung (LAB4, LAB5)

Dieser Abschnitt wurde beim Wissenschaftsjournal „*Journal of Hydrology*“ als Teil des Fachartikels „*Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers*“ veröffentlicht.

Fachartikel-Kapitel 3.1., 3.2. und 4.1 sowie ESM S1

In Ergänzung der 1-D-Durchströmungsversuche (→ UK 6.2, UK 6.3) erfolgt die Bewertung der Kurzzeitstabilität der  $\delta^2\text{H}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Stabilisotopensignaturen und insbesondere der EC-Werte im Rahmen einer mehrteiligen Batchreaktorstudie im Überkopfschüttler (→ Abbildung 4-7). Basis des Versuchskonzeptes ist der zeitlich begrenzte (24 h) erzwungene Kontakt zwischen ausgewählten Testwässern verschiedener Herkunft einerseits und natürlichen Lockersedimenten andererseits. Die wichtigsten Eckpunkte des experimentellen Ablaufs sind in Abbildung 6-15 dargelegt. Analog der Durchströmungsexperimente mit dem isotopisch-synthetischen Regen (→ UK 6.2) erfolgt ein Vergleich mit herkömmlichen Markierungsstoffen.

Bezüglich der Auswahl der Testwässer wurden vier übergeordnete Versuchsvorgehen verfolgt (wie in Abbildung 6-15 dargelegt), um eine möglichst große Bandbreite von Kontaktszenarien abzudecken. Berücksichtigt wurden sowohl natürliche Niederschlagswässer als auch künstlich in ihren Eigenschaften veränderte Wässer verschiedener Herkunft. Die Niederschlagswässer (wie zuvor in UK 6.3 beschrieben, siehe auch Tabelle 4-9) wurden jeweils direkt appliziert sowie in einer A-priori-Mischung mit Grundwasser im Volumenverhältnis 1:1.



**Abbildung 6-15.** Schematische Darstellung des experimentellen Setups der Batchreaktorstudien mit natürlichen Niederschlagswässern sowie klassischen Tracersubstanzen (→ LAB4 und LAB5)

[aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) entnommen, übersetzt]

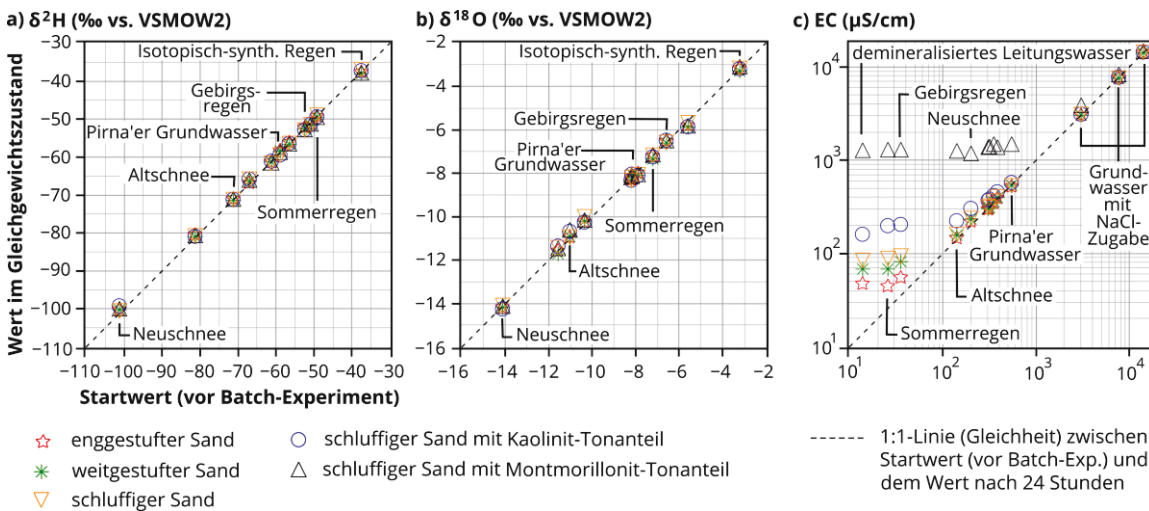
Das Feststoffmasse-Wasservolumen-Mischungsverhältnis während der eigentlichen Batchversuche wurde auf 1:2 festgesetzt (nach Empfehlung gemäß [LIMOUSIN ET AL. 2007](#)). Aus dem Pool der verfügbaren Sedimente (→ Tabelle B6-1 im Anhang) wurden die eng- und weitgestuften Sande sowie die beiden schluffigen Sande (mit und ohne Tonanteil) ausgewählt. Zusätzlich wurde ein fünftes Sediment in die Analyse mit einbezogen, welches dem schluffigen Sand mit Tonanteil ähnelt. Dieses Sediment



weist Montmorillonit- anstatt Kaolinit-Tonmineralien auf, um die Auswirkung der Tonart (z.B. [BRADY & WEIL 2002](#)) auf die EC-Wert-Modifikation näher zu untersuchen.

Die Realisierung der Experimente erfolgte in 15 aufeinanderfolgenden Messserien mit jeweils 6 Batchreaktorflaschen (je 5 Sedimente plus 1 Blindwertflasche ohne Sedimentzugabe). Die Umgebungsbedingungen wurden im Rahmen der technischen Möglichkeiten konstant gehalten. Aus logistischen Gründen wurden z.T. mehrere Tracer kombiniert untersucht. Die Erfassung der Messwerte erfolgt mittels der in UK 4.2 und 4.3 gelisteten Verfahren - jeweils in der zuvor vom Sediment abgetrennten Wasserphase. Für weitere Details zu den Sedimenten und Wässern, zur Durchführung der Versuche sowie zur Auswertungsmethodik wird auf [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) verwiesen. Angaben zu jeweils applizierten Konzentrationen bzw. realisierten Änderungen der Isotopensignatur sind dort sowie im Anhang (→ Tabellen B6-1 und B6-2) zu finden.

In Abbildung 6-16 sind Startwerte sowie die im Gleichgewichtszustand erfassten Messwerte für  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  und EC aufgetragen, um einen qualitativen Vergleich zwischen den Niederschlagswässern und der hier exemplarisch ausgewählten Referenzsubstanz Natriumchlorid (erfasst über Konduktometrie) zu realisieren. Die vollständige Vergleichsgrafik inklusive der weiteren Referenzen (Kaliumbromid und Uranin) befindet sich im Anhang (→ Abbildung B6-1) bzw. in [BINDER ET AL. \(2019B\)](#).



**Abbildung 6-16.** Stabilitätsverhalten von  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  und elektrischer Leitfähigkeit (EC). Scatterplot-Gegenüberstellung der Startwerte und der Messwerte im Gleichgewichtszustand nach 24 h erzwungenem Sedimentkontakt (→ LAB4 und LAB5) [aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) entnommen, übersetzt und gekürzt].

Erwartungsgemäß weisen die Isotopensignaturen eine über die gesamte untersuchte Skala reichende hohe Stabilität auf: Die Werte vor und nach dem jeweils eintägigen Sedimentkontakt sind nahezu identisch. Abweichungen liegen mit sehr wenigen Ausnahmen im Rahmen der Wiederholpräzision der Analytik. Diese Beobachtung bezieht sich auf alle fünf untersuchten Sedimente. Bezüglich des EC-Wertes ist eine deutliche und vor allem systematische Modifikation zu erkennen. Unterhalb von Salinitätswerten, welcher den natürlichen Gleichgewichtszustand für einen Standort bzw.

ein bestimmtes Sediment widerspiegeln (hier: EC-Wert des Grundwassers), kommt es zu signifikanten Mineralreaktionen, kombiniert mit Ionenaustausch (→ Details siehe [BINDER ET AL. 2019B](#)). Zudem wird eine erhöhte und anhaltende Trübung bei niedrig mineralisierten Wässern beobachtet (→ Abbildung 6-17). Dies ist ein Hinweis auf eine mögliche und ggfs. nachteilige Veränderung der Koagulationseigenschaften des Sediments. Für die weitere Bewertung und quantitative Aussagen sei erneut auf [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) verwiesen.

**Abbildung 6-17.** Erhöhte, anhaltende Trübung infolge des Kontakts der Sedimente mit Wässern sehr niedriger Salinität. Das Foto zeigt den Zustand des Rückstands (nach Probenentnahme) nach einer zusätzlichen eintägigen Sedimentationsphase in Ruhe (links Schneeschmelze, rechts 1:1-Mischung Grundwasser-Schneeschmelze). [Eigenes Foto, Datum: 18.11.2016]



## 6.6 Modellgestützte Analyse der beobachteten EC-Wert-Modifikation (MOD2)

### 6.6.1 Abgleich der experimentellen Beobachtungen mit der Literatur / Vorüberlegungen

Sowohl in den Durchströmungsexperimenten mit natürlichen Niederschlagswässern (→ UK 6.3) als auch den begleitenden Batchreaktorexperimenten (→ UK 6.5) zeigt sich eine systematische Modifikation des Summenparameters EC. Diese Systematik wird durch die in der Dissertation [TRITSCHLER \(2019\)](#) veröffentlichten Messergebnisse eines ca. 14-tägigen Batchexperimentes in weiten Teilen bestätigt. U.a. zeigt [TRITSCHLER \(2019\)](#), dass der Großteil der EC-Wert-Modifikation relativ schnell erfolgt (i.d.R. innerhalb von 24 h) und sich anschließend noch fortsetzt, jedoch in (z.T. deutlich) verringerter Intensität. Diese Beobachtung muss für längere Aufenthaltszeiten im Sediment mit einbezogen werden.

Verschiedene Studien haben sich bereits modelltechnisch mit möglichen Ursachen der „Verfälschung“ von EC-Werten durch reaktive Prozesse auseinandergesetzt: In [MASTROICCO ET AL. \(2011\)](#) wurden z.B. aufgezeichnete EC-Werte und Ionenkonzentrationen bei Salzungsversuchen verglichen. Die Abweichungen wurden u.a. mit PHT3D nachgebildet. Rein numerische Analysen mit recht ähnlicher Zielsetzung erfolgten u.a. durch [SINGHA ET AL. \(2011\)](#). In beiden Studien wurden insbesondere Ionenaustausch und DDMT – in Teilen auch Effekte im Zusammenhang mit der Oberflächenladung der Sedimente – als zur Modifikation des EC-Wertes beitragende Komponenten identifiziert.

Niederschlagswässer sind im Vergleich zu den meisten Grundwässern (siehe z.B. die berichteten Werte der Testfeldstandorte dieser Studie) i.d.R. weit geringer mineralisiert ( $EC \leq 50 \mu S cm^{-1}$ ; z.B. [APPELO & POSTMA 2010](#), [BALKE ET AL. 2000](#)). Aus erkundungstechnischer Sicht betrachtet, handelt es sich bei einer Durchströmung des porösen Mediums mit Niederschlagswasser um einen Versuch mit einem zum Hintergrund „negativen“ Tracer-Signal (z.B. [MÜLLER ET AL. 2010](#), [TRITSCHLER 2019](#)). Es ist somit zu prüfen, inwieweit die Erkenntnisse u.a. von [MASTROICCO ET AL. \(2011\)](#) auch für „negative“ Versuche gelten.

## 6.6.2 Reaktive Simulation der Niederschlagswasser-Migration für 1D-Systeme

Teile dieses Abschnitts wurden beim Wissenschaftsjournal „*Journal of Hydrology*“ als Teil des Fachartikels „*Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers*“ veröffentlicht. Diese wurden durch weitere nicht veröffentlichte Analysen ergänzt.

Fachartikel-Kapitel 5.1.

Vor diesen Hintergrund werden die in UK 6.3 erfassten Transportphänomene – unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus UK 6.5 und [TRITSCHLER \(2019\)](#) – numerisch unter Verwendung des hydrogeochemischen Batchsimulators PhreeqC (→ Tabelle 4-12) analysiert. Ziel ist es, die jeweilige Relevanz ablaufender reaktiver Prozesse für die EC-Wert-Modifikation besser abschätzen zu können. Hierzu wird eine Parametervariationsstudie durchgeführt. Die Variation der Reaktionsparameter für das Modell zur Abbildung der Niederschlagswasser-Durchströmungsexperimente im enggestuften Sand (→ UK 6.3) erfolgt innerhalb der in Tabelle 6-2 angegebenen Grenzwerte (mit pH-Werten für „sauberen Regen“ (~ pH 5,6) u.a. nach [LILJESTRAND 1967](#)). Die Transportparameter entsprechen der in den ‚UK 6.2‘-Experimenten bestimmten Best-Fit-Parameterkombination (→ Tabelle B6-3 im Anhang). In Ergänzung der Simulationen aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) werden des Weiteren ausgewählte Modellszenarien unter Verwendung der Transportparameter des weitgestuften und des schluffigen Sandes (→ Tabellen 6-2 sowie B6-3) durchgeführt. Ziel dieser Simulationen ist die Bewertung des Einflusses von DDMT bei variablen Porenraumverteilungen.

**Tabelle 6-2.** Reaktionsparameterbandbreite für die PhreeqC-basierte Analyse der EC-Wert-Modifikation infolge eines 24-stündigen Niederschlagswasser-Impulses. [Tabelle in weiten Teilen aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) entnommen, übersetzt und z.T. ergänzt]

Reaktionsparameter	Analyse 'enggestufter Sand' <sup>1</sup>		Sediment-übergreifende Analyse <sup>2</sup> (ergänzende Studie)
	Hauptbereich	ausgewählte Kombinationen	
Kapazität Ionenaustauscher (mmol L <sup>-1</sup> )	0 bis 60	bis zu 120	0 und 0,06
Mineralphasen-Konzentration (Karbonate, mmol L <sup>-1</sup> )	0 bis 2	bis zu 200	0; 0,2; 0,5; 1,0
pH-Wert-Unterschied bei Applikation (-) <sup>3</sup>	0 bis 0,9	1,2 und 1,4	0 und 1,4
Massentransferrate für DDMT-Ansatz (d <sup>-1</sup> )	0,1	0,01 und 0,001	0,1; 0,01; 0,001
Ionenstärke Regen (mmol kg <sub>w</sub> <sup>-1</sup> )	~ 0,3	~ 0,6	~ 0,3
Ionenstärke Grundwasser (mmol kg <sub>w</sub> <sup>-1</sup> )	~ 8,7	~ 8,7	~ 8,7

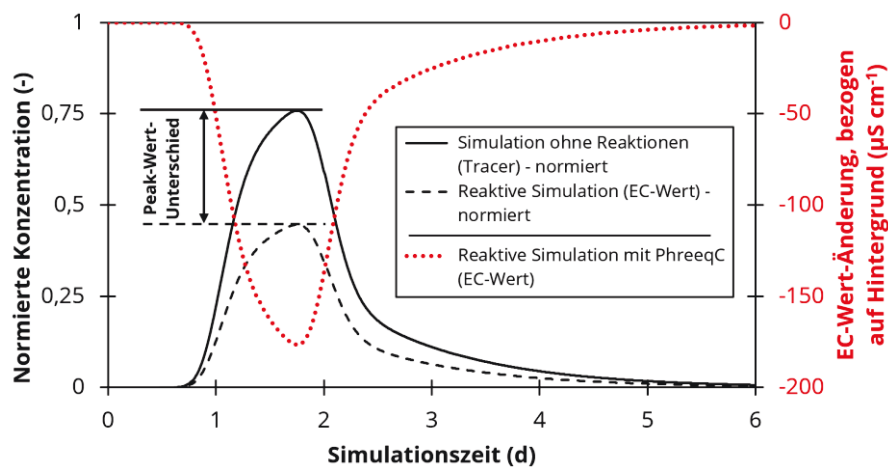
<sup>1</sup> Angabe als Grenzwerte → es werden z.T. Kombinationen innerhalb dieses Intervalls realisiert

<sup>2</sup> Angabe als absolute Werte → nur die gegebenen Werte werden miteinander kombiniert

<sup>3</sup> in Relation zum unveränderten virtuellen Grundwasser, d.h. pH<sub>GW</sub> – pH<sub>Reg</sub>

Zur Vermeidung der Simulation unrealistischer Szenarien bot sich zunächst die Anpassung des Durchbruchverhaltens der Ionen an einen Realversuch mit detaillierten Ionenanalysen an. Da eben dies in den LAB2-/LAB3-Experimenten nicht unmittelbar realisiert werden konnte, fungierte ein vergleichbarer Versuch mit Niederschlagswasser aus [TRITSCHLER \(2019\)](#) als Vorlage. Dieser Versuch erfolgte ebenfalls im Sedimenttyp ‚enggestufter Sand‘. Es handelt sich jedoch um einen Neueinbau.

In der Standard-Datenbank „phreeqc.dat“ (PARKHURST & APPELO 2013) sind alle für die Untersuchung relevanten Reaktionsnetzwerke bereits enthalten, lediglich eine separate Spezies „Tracer“ ist nachträglich zu definieren. Diese Spezies unterliegt per Definition keinerlei chemischen Reaktionen und ist so gestaltet, dass sie weder zum Ladungsbilanzausgleich noch zur internen Berechnung des EC-Wertes (nach Gleichung 4-1) beiträgt. Realisiert wird dieses Verhalten durch einen im Vergleich zu normalen Spezies sehr hohen Debye-Hückel- $\alpha^0$ -Wert. Dies führt zu einer vernachlässigbar geringen Aktivität der Spezies für die EC-Berechnung, weitestgehend unabhängig vom simulierten Konzentrationswert (PARKHURST & APPELO 2013, zudem PROMMER 2018). Die Bestimmung des relativen Informationsverlustes erfolgt durch einen direkten Vergleich der normierten Maximalwerte der aus der reaktiven (Niederschlagswasser → EC-Wert) und der konservativen Transportsimulation (Tracer) entstehenden Durchbruchkurven (→ schematisch dargestellt in Abbildung 6-18).



**Abbildung 6-18.** Ermittlung des Informationsverlustes anhand der Auswertung der mit PhreeQC simulierten EC-Wert-Durchbruchskurve. Der Vergleich erfolgt im normierten Zustand in Relation zum chemisch-inerten Tracer.

[Beispiel „weitgestufter Sand; 24 h Eingabe des Niederschlagswassers gefolgt von Grundwasser“  
Transportparameter:  $v_{\text{Darcy}} \approx 7,6 \text{ cm d}^{-1}$ ,  $\omega = 0,1 \text{ d}^{-1}$ ,  $n_m = 20,7\%$ ,  $n_{im} = 8,4\%$ ,  $\alpha_L = 0,55 \text{ cm}$ ; Reaktionsparameter: kein Ionenaustausch, ca.  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  Mineralphasen (Karbonate) verfügbar, pH-Wert-Unterschied beträgt 1,4]

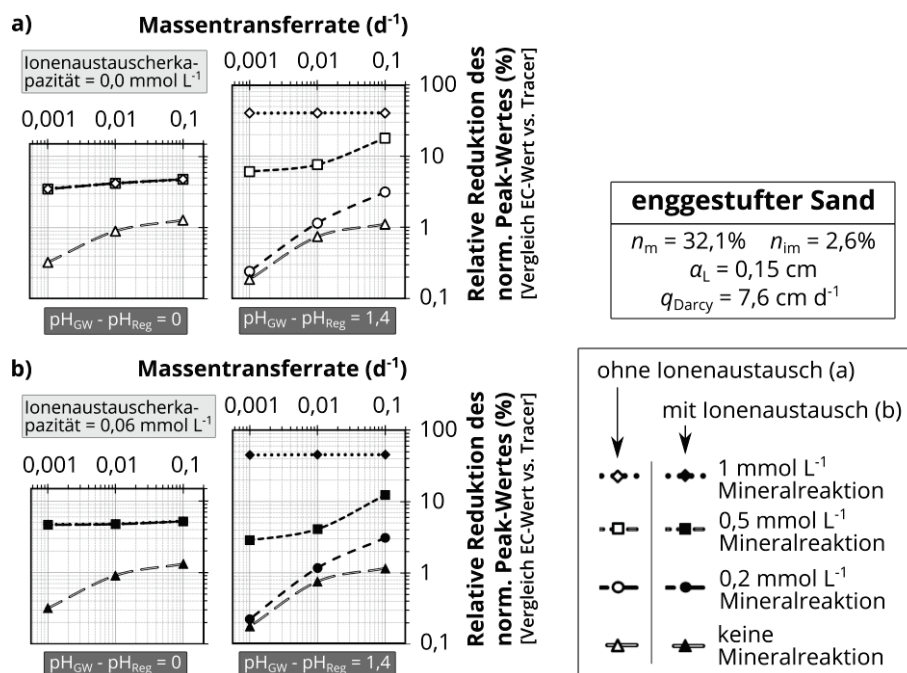
Insgesamt wurden ~650 verschiedene Varianten der Durchströmung des enggestuften Sandes mit Niederschlagswasser berechnet. Exemplarisch für die Szenariengruppe mit hohen Massentransferraten ( $\omega \approx 0,1 \text{ d}^{-1}$ ) ist eine begrenzte Auswahl simulierter EC-Wert-Modifikationen in Tabelle 6-3 gelistet. Die Abbildungen 6-19 bis 6-21 zeigen die Ergebnisse der ergänzenden Sediment-übergreifenden Studie (insgesamt 144 Simulationen). In gemeinsamer Betrachtung der beiden Analysen zeigt sich, dass die maximal mögliche EC-Wert-Modifikation primär vom pH-Wert-Unterschied zwischen originärem Porenwasser und zuströmendem Niederschlagswasser sowie von der Verfügbarkeit von Mineralphasen (hier getestet für Karbonate) definiert wird. Alle untersuchten Sedimentkonfigurationen ähneln sich bezüglich dieses grundlegenden Verhaltens, dennoch bestehen auch Unterschiede: Je mehr immobil Porenraum zur Verfügung steht und je geringer die DDMT-Massentransferrate ist, desto mehr wird die EC-Wert-Modifikation gebremst. In diesem Fall trägt gesteigerter Ionenaustausch zu einer weiteren Verzögerung bei.

Für weitere Informationen wird auf [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) verwiesen.

**Tabelle 6-3.** PhreeqC-Simulation: EC-Wert-Modifikationen während des Strömens eines Regens (Ionenstärke =  $0,3 \text{ mmol kg}_w^{-1}$ ) durch einen enggestuften Sand ( $\rightarrow$  Tabelle B6-1) unter Annahme eines konstanten Massentransferkoeffizienten von  $\sim 0,1 \text{ d}^{-1}$ . Die Angabe erfolgt als prozentuale Reduktion des Peak-Wertes der normierten EC-Durchbruchskurve in Relation zum Peak-Wert eines inerten Tracers. [aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#), übersetzt und erweitert].

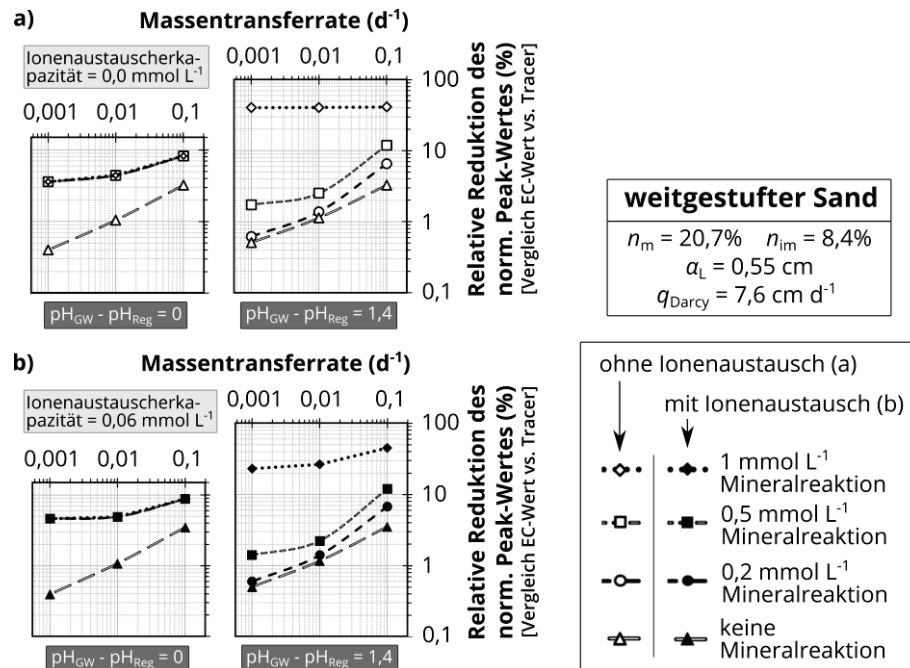
Mineral- phasen (mmol/L)	Austauscher- kapazität (mmol/L)	Simulierte relative Verringerung des normierten EC-Peaks in %							
		mit pH-Wert-Differenz zwischen Grundwasser und Regen ( $\text{pH}_{\text{GW}} - \text{pH}_{\text{Reg}}$ ) von							
		0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,2	1,4
0	alle Modell-	vernachlässigbar (z.T. innerhalb numerischer Unsicherheiten)							
0,02	Szenarien	zwischen 1,3% und 1,5%							
0,04		zwischen 1,6% und 1,7%							
0,063	0	4,8	2,6/~6 <sup>1</sup>	2,0/~8 <sup>1</sup>	1,9/- <sup>1</sup>	1,9/- <sup>1</sup>	1,9/- <sup>1</sup>	-	-
	30	5,2	2,2/~6 <sup>1</sup>	2,0/~8 <sup>1</sup>	1,9/- <sup>1</sup>	2,5/- <sup>1</sup>	1,9/- <sup>1</sup>	-	-
	60	5,2	2,2/~6 <sup>1</sup>	2,0/~8 <sup>1</sup>	1,9/- <sup>1</sup>	1,8/- <sup>1</sup>	1,9/- <sup>1</sup>	-	-
0,1	0	4,8	5,9	7,8	2,9/~11 <sup>1</sup>	2,5/- <sup>1</sup>	2,4/- <sup>1</sup>	-	-
	30	5,2	6,3	8,0	2,8/~11 <sup>1</sup>	2,5/- <sup>1</sup>	2,4/- <sup>1</sup>	-	-
	60	5,2	6,4	7,9	2,8/~11 <sup>1</sup>	2,5/- <sup>1</sup>	2,4/- <sup>1</sup>	-	-
0,2	0	4,8	6,0	7,8	10,8	15,1	8,2/~17 <sup>1</sup>	3,9/- <sup>1</sup>	3,1/~40 <sup>1</sup>
	30	5,2	6,4	8,3	11,3	15,1	6,1/~17 <sup>1</sup>	3,7/- <sup>1</sup>	3,1/~40 <sup>1</sup>
	60	5,2	6,4	8,4	11,4	15,2	6,1/~17 <sup>1</sup>	3,7/- <sup>1</sup>	3,1/~40 <sup>1</sup>
0,5	0	4,8	6,0	7,9	10,8	15,1	18,0	29,8	40,6
	30	5,2	6,4	8,3	11,4	16,0	19,1	32,4	44,6
	60	5,2	6,4	8,3	11,4	16,0	19,1	32,6	45,4
1	0	4,8	6,0	7,9	10,8	15,1	18,0	29,8	40,3
	30	5,2	6,4	8,3	11,3	16,0	19,1	32,4	44,5
	60	5,2	6,4	8,4	11,4	16,0	19,2	32,6	45,3
2+	0	4,8	6,0	7,9	10,8	15,1	18,0	29,8	40,5
(bis 200 ge- prüft)	30	5,2	6,4	8,3	11,4	16,0	19,1	32,4	44,6
	60	5,2	6,4	8,4	11,4	16,1	19,2	32,6	45,2

<sup>1</sup> Es werden zwei sich überlagernde EC-Durchbruchskurven beobachtet (der 1. Wert entspricht dem niedrigsten erfassten EC-Wert; der 2. Wert dem z.T. abgeschätzten Wert des inneren Peaks).

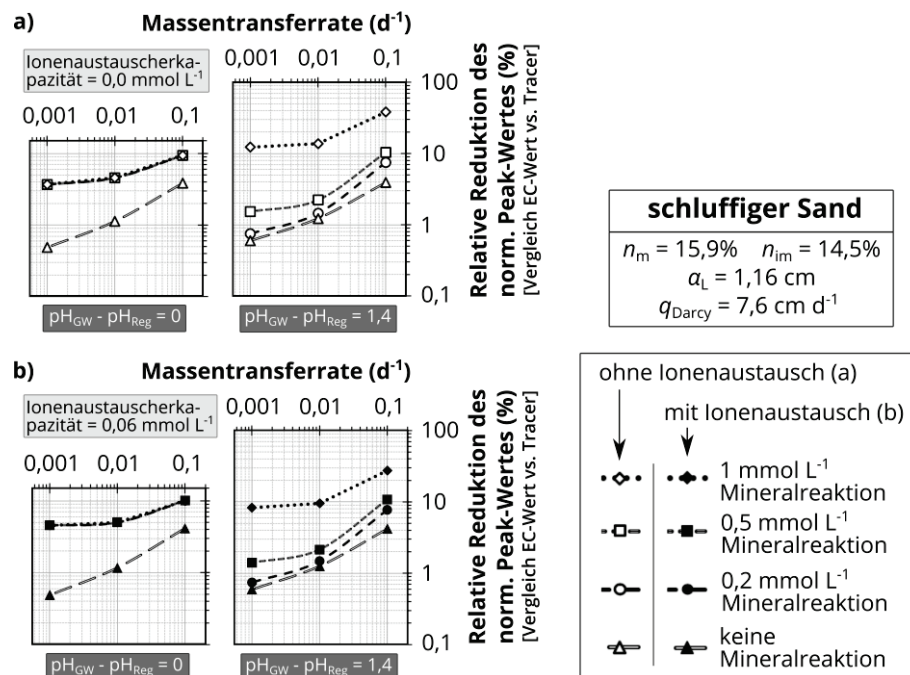


**Abbildung 6-19.** PhreeqC-Simulation: Abhängigkeit der EC-Wert-Modifikationen vom DDMT-Koeffizienten für den enggestuften Sand bei ausgewählten Reaktionsparameter-Kombinationen.





**Abbildung 6-20.** PhreeqC-Simulation: Abhängigkeit der EC-Wert-Modifikationen vom DDMT-Koeffizienten für den weitgestuften Sand bei ausgewählten Reaktionsparameter-Kombinationen.



**Abbildung 6-21.** PhreeqC-Simulation: Abhängigkeit der EC-Wert-Modifikationen vom DDMT-Koeffizienten für den schluffigen Sand bei ausgewählten Reaktionsparameter-Kombinationen.

## 6.7 Bewertung / Zwischenfazit

Im vorliegenden Kapitel wurden sowohl Batchreaktorexperimente (LAB4, LAB5) als auch 1-D-Durchströmungsexperimente (LAB1 bis LAB3) durchgeführt, um das Transportverhalten von Niederschlagswässern im natürlichen, porösen Medium unter kontrollierten Experimentalbedingungen zu untersuchen. Die erlangten Erkenntnisse sind in zwei



Gruppen zu unterteilen: Erkenntnisse bezüglich der Isotopenkomponenten ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) und Erkenntnisse bezüglich des Summenparameters „EC“ als Proxy gelöster Ionen.

Werden  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  zur Nachverfolgung der Niederschlagswässer eingesetzt, so kann von einem de-facto konservativen Transportverhalten ausgegangen werden. In den begleitenden Batchexperimenten mit Sedimentkontakt wurden keine Veränderungen verzeichnet. Zudem verhalten sich beide Isotope nahezu äquivalent, sodass eine gegenseitige Validierung möglich ist (z.B. durch Auftragen in einen  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Plot). Eine grundlegende Voraussetzung der Nutzung von Isotopendatensätzen für die inverse Ermittlung von Transportparametern ist eine ausreichend ausgeprägte isotopische Auslenkung (entsprechend den Grundanforderungen an einen Tracer). Basierend auf den Erkenntnissen von UK 6.4 sowie der Literaturrecherche (→ UK 2.3.3) wird ein Wert von  $\sim 10$  als grobe Faustregel für das Signal-Rausch-Verhältnis während des Durchbruches festgelegt, d.h. die Differenz der  $\delta$ -Werte zwischen Hintergrund und Niederschlagswasser sollte mindestens das 10-fache der analytisch möglichen Messpräzision betragen (mehr Details in [BINDER ET AL. 2019B](#)). Diese Faustregel gilt für ein System mit 2 Mischungskomponenten.

Der Transport der im Niederschlagswasser und im Grundwasser gelösten Ionen ist charakterisiert durch die Wirkung multipler reaktiver Prozesse, welche in Form einer systematischen Modifikation des EC-Wertes sichtbar werden. Ursache ist letztlich der sehr geringe Mineralgehalt der Niederschlagswässer und deren geringe Pufferung. Insbesondere Mineralreaktionen (z.B. Fällung und Lösung von Karbonat-Spezies) tragen zu einer Erhöhung des EC-Wertes während des Durchbruches bei. Physikalische Austauschprozesse (hier analysiert: DDMT) sowie Ionenaustauschprozesse können diese Modifikation weiter variieren; die Richtung ist dabei situationsabhängig. Allgemein gilt, dass, je deutlicher die Chemismen des originären Porenwassers und des zuströmenden Niederschlagswassers voneinander abweichen, desto deutlicher wird auch die Modifikation ausfallen. Hier sei insbesondere auf pH-Wert-Unterschiede hingewiesen (i.d.R. sind Niederschlagswässer saurer als andere natürliche Wässer, z.B. [LILJESTRAND 1967](#)). Die Batchexperimente unterstützten die oben beschriebenen Beobachtungen: Es zeigte sich u.a., dass Tracer-Lösungen mit Salinitäten oberhalb des natürlichen Porenwassers eher zur Stabilität neigen („positive“ Salztracer, z.B. Natriumchlorid-Applikationen) als „negative“ Tracer (hier: Niederschlagswasser). Von einer unmittelbaren Nutzung des EC-Wertes für die quantitative Auswertung (→ inverse Parameterermittlung) wird im Falle von Niederschlagswässern abgeraten. Zwar besteht die Möglichkeit der Nutzung eines vollwertigen hydrogeochemischen Modells für diese Zwecke; dessen korrekte Parametrisierung ist jedoch komplex und benötigt begleitende chemische Analysen des Sediments, des Grundwassers und des Niederschlagswassers. Die Simulation selbst stellt zudem relativ hohe Anforderungen an die Rechentechnik. In vereinfachter Art kann die Verzögerung durch Annahme eines Henry-Adsorptionsprozesses simuliert werden (siehe z.B. [BINDER ET AL. 2019A](#)). In der Studie lag der zugehörige Retardationsfaktor im Bereich 1,05 bis 1,1.

*Aufgrund des kumulativen Charakters dieser Arbeit enthält  
Kapitel 7 mehrere aus Fachartikeln extrahierte Abschnitte.  
Die markierten Abschnitte sind Kurzfassungen.*

## 7 Bewertung des Transportverhaltens auf kleiner Feldskala

### 7.1 Zweck dieses Kapitels (inklusive Verfahrensauswahl)

Die bisher erläuterten experimentellen Untersuchungen zur Niederschlagswasser-Migration (→ voriger Abschnitt 6) beschränken sich auf 0-D- und 1-D-Szenarien mit jeweils gut definierten, konstanten Versuchsbedingungen unter Verwendung de-facto-homogener Sedimentgemische (d.h. ohne Heterogenität auf Makroskala). Aufgabe dieses Kapitels ist daher der Transfer der Laborskala-Erkenntnisse und deren schrittweise Validierung auf Feldskala. Im Folgenden werden zu diesem Zweck durchgeführte Markierungsversuche auf Brunnenskala mit Isotopenmarkierung in Elsteraue / Zeitz (→ UK 4.6.3, 1. Vorversuch) und in Pirna (→ UK 4.6.2, 2. Vorversuch sowie Hauptversuch) präsentiert.

Zur Durchführung dieser Feldversuche ist zunächst ein geeignetes Verfahren zu wählen. Push-Drift-Pull-Markierungsversuche sowie artverwandte Einbohrloch-Tracer-Verfahren (→ UK 2.2) gelten als vergleichsweise effiziente, schnell durchzuführende Erkundungs- und Charakterisierungsmethoden und eignen sich besonders beim Fehlen weiterer Beobachtungspunkte (z.B. [ISTOK 2013](#), [HANSEN ET AL. 2016](#)). Push-Drift-Pull-Markierungsversuche werden etappenweise als kombinierte FGTT/NGTTs realisiert – hierbei sind bis zu vier verschiedene Phasen entsprechend des Fließfeldes und der ggfs. applizierten Substanzen zu unterscheiden (z.B. [HEBIG ET AL. 2015](#)). In der (i) Push-Phase wird der Tracer gemeinsam mit einem exakt definierten Wasservolumen in den Grundwasserleiter eingegeben. Es bildet sich ein erzwungener Gradient aus (divergentes Strömungsfeld). In der optional folgenden (ii) Chaser-Phase kann zusätzliches Wasser mit anderer oder ausbleibender Markierung eingegeben werden, um den ursprünglichen Tracer aus der unmittelbaren Umgebung der Eingabe (z.B. Ringraum) herauszudrücken (ebenfalls divergentes Strömungsfeld). Dem folgt eine wiederum optionale (iii) Drift-Phase ohne Wasserzugabe oder -entnahme. Während dieser Phase kann sich die Tracer-„Wolke“ unter natürlichen Strömungsbedingungen bewegen. In der finalen (iv) Pull-Phase wird ein konvergentes Strömungsfeld erzeugt – i.d.R. durch Wasserextraktion am ehemaligen Eingabepunkt.

In seiner grundlegenden Abfolge ähnelt der Push-Drift-Pull-Versuch der Einzelbrunnen-basierten Variante des Aquifer-Storage-and-Recovery-Prinzips (ASR) in Managed-Aquifer-Recharge-Szenarien (MAR, z.B. [RINGLEB ET AL. 2016](#), [PAGE ET AL. 2018](#), [DILLON ET AL. 2014](#)).

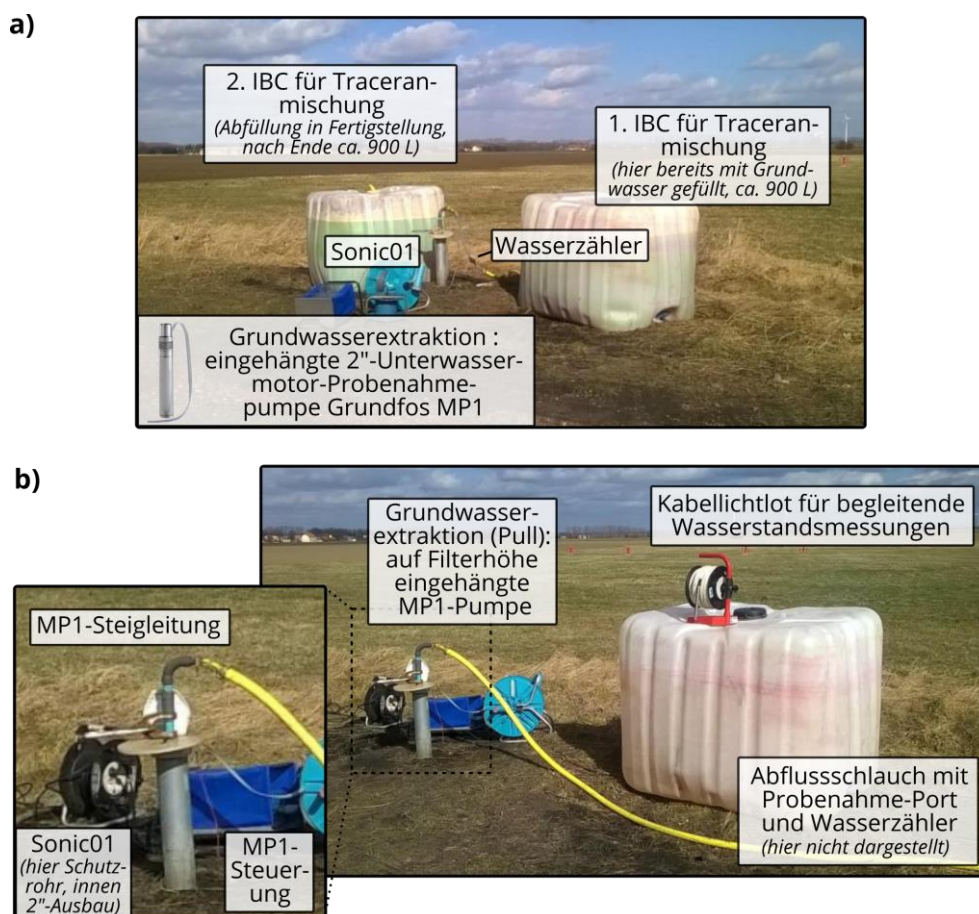
Diese Ähnlichkeit bildet eine solide Grundlage für spätere Übertragungen der Versuchserkenntnisse. Insofern nur geringe Filtergeschwindigkeiten vorliegen, so kann der Sedimentkontakt während der Ruhephase (Driftphase iii) einem Batchexperiment (→ UK 6.5) auf größerer Skala gleichgesetzt werden (z.B. [PARADIS ET AL. 2018](#), [KIM ET AL. 2005](#)). Die Möglichkeit eines zwischenzeitlichen Abbaus der recht überschaubaren notwendigen Versuchstechnik (Pumpe mit Steuerung, Steigleitung, Lichtlot, Tracer-Reservoir, Schläuche) während der Driftphase reduziert des Weiteren die Wahrscheinlichkeit des Eintretens von Vandalismus- und Diebstahlschäden – wie geschehen im Rahmen eines Vorversuches in Elsteraue / Zeitz, Sachsen-Anhalt (→ interner Projektteilbericht [BINDER ET AL. 2016](#)).

## 7.2 Feldskala-Vorversuche mit Deuteriumoxid-Markierung (FELD1, FELD2)

*Anmerkungen: Die Planung und Durchführung des 1. Vorversuches in Elsteraue / Zeitz [FELD1] erfolgte gemeinsam mit Falk Händel und Stephan Klotzsch. Des Weiteren wurde dieser Versuch durch das UFZ, Department MET, logistisch unterstützt. Der 2. Vorversuch in Pirna [FELD2] wurde von Falk Händel und Felix Tritschler fachlich sowie von weiteren Mitarbeitern des IGWs sowie der INOWAS-Nachwuchsforschergruppe logistisch unterstützt. Der Versuch fand im Rahmen eines Feldpraktikums als Teil der studentischen Ausbildung an der TU Dresden statt.*

### 7.2.1 Ablauf der Vorversuche

Zur Bewertung des Einflusses der Markierungsmittel-Konzentration auf die Qualität der Durchbruchkurven erfolgte ein Push-Pull-Tracer-Test entsprechend der vorigen Beschreibung am Feldstandort in Zeitz, Sachsen-Anhalt (→ Abbildung 7-1). Der Versuch wurde an einem 2-Zoll-Beobachtungspunkt mit der Bezeichnung „Sonic01“ (exakte Koordinaten: 51°04'33,24"N und 12°12'26,05"E; ID ca. 2"; Filter von 15 m bis 20 m u. GOK) im Abstrombereich des ehemaligen Forschungskomplexes „SAFIRALL“ (siehe auch UK 4.6.3) realisiert. Hierzu wurde zunächst Grundwasser extrahiert, in zwei Großpackmittel-Behältern (Intermediate Bulk Container → IBCs) zwischengespeichert und mit einer deutlichen künstlichen Isotopenmarkierung (Deuteriumoxid) und fluoreszierenden Färbung (Uranin) versehen (→ Tabelle 7-1). Anschließend wurde der Tracer mit einer Kreispumpe (Firma Gardena) in die Sonic01-Messstelle injiziert. Dies erfolgte über Kunststoff-Steigleitungen, welche bis zum unteren Bereich des oberen Grundwasserleiters reichten. Eine Chaser-Phase fand nicht statt – dies war aufgrund des in Relation zur Injektionsmenge sehr geringen Sonic01-Messstellenvolumens und des fehlenden Ringraumes nicht erforderlich. Am Folgetag – nach einer etwas mehr als 15-stündigen Driftphase – wurde eine Grundwasser-Probenahmepumpe des Typs MP1 (Firma Grundfos) auf Filterhöhe eingehängt und der nunmehr mit natürlichem Grundwasser vermischte Tracer wieder herausgepumpt. In diskreten Abständen erfolgten separate Probenahmen für die spätere Isotopenanalyse (abgefüllt in 2-ml-Glas-Vials → Abbildung 7-2) und Spektralfluorimetrie (abgefüllt in 100 ml-Braunglas-Flaschen) im Labor (→ Abschnitte 4.2 bis 4.4). Der Versuch wurde bereits im Projektteilbericht [BINDER ET AL. \(2016\)](#) sowie teilweise in [KLOTZSCH ET AL. \(2016\)](#) beschrieben. Der Fokus von [KLOTZSCH ET AL. \(2016\)](#) lag auf der Entwicklung einer Random-Walk-Auswertemethodik; die Isotopenkomponente wurde dort nicht bewertet.



**Abbildung 7-1.** Vorversuch mit intensiv ausgeprägter Isotopenmarkierung (künstlich erzeugt) und Fluoreszenzfärbung in Elsteraue / Zeitz – **a)** Grundwasser-Extraktion zur Tracer-Anmischung (Vorbereitung der Push-Phase). **b)** Grundwasser-Extraktion während der Pull-Phase. [Fotos: S. Klotzsch, M. Binder, F. Händel; Datum: 02. & 03.03.2015, Pumpe ist Symbolbild des Herstellers].

**Tabelle 7-1.** Gegenüberstellung der Setups der Feldversuche mit künstlicher Isotopen- und Farbmarkierung (Deuteriumoxid & Uranin) in Zeitz, Sachsen-Anhalt, und in Pirna-Copitz, Sachsen

Standort, Zweck	Zeitz, Sachsen-Anhalt, hohe Auslenkung	Pirna-Copitz, Sachsen, niedrige Auslenkung
<i>Technische Parameter</i>		
Injektionsvolumen (m <sup>3</sup> )	~ 1,8 (zwei IBCs <sup>1</sup> )	~ 7,5 (mobiles Schwimmbecken)
Injektionsdauer (h)	1,0	2,8
mittlere Injektionsrate (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	~ 1,8	~ 2,7
Driftzeit nach Ende der Injektion (h)	15,5	20,7
Exfiltrationsvolumen (m <sup>3</sup> )	17,7	36,6
mittlere Exfiltrationsrate (m <sup>3</sup> / h)	~ 1,66	~ 10,5
<i>Tracer-Eigenschaften</i>		
Zugabevolumen an Deuteriumoxid <sup>2</sup> (ml)	180,0	7,2
Zugabemasse Uranin (g)	233,7	10,0
$\delta^2H$ (‰ vs. VSMOW2)	+650 ± 10 <sup>3</sup>	-53,5 ± 1
Uraninkonzentration (mg L <sup>-1</sup> )	129,7	1,35
<i>Eigenschaften des Grundwasserleiters / des Grundwassers</i>		
$\delta^2H$ (‰ vs. VSMOW2)	-59,9 ± 1	-61,8 ± 1
Uraninkonzentration (mg L <sup>-1</sup> )	~ 5 × 10 <sup>-4</sup>	unter Nachweisgrenze
Mächtigkeit (m)	~5	~4 (jedoch nur 3 m verfiltert)
Abstandsgeschwindigkeit (m d <sup>-1</sup> )	0,4 bis 0,6 (siehe KLOTZSCH ET AL. 2016)	nicht bestimmt (sehr hohe Variabilität, u.a. AKRAM ET AL. 2015)

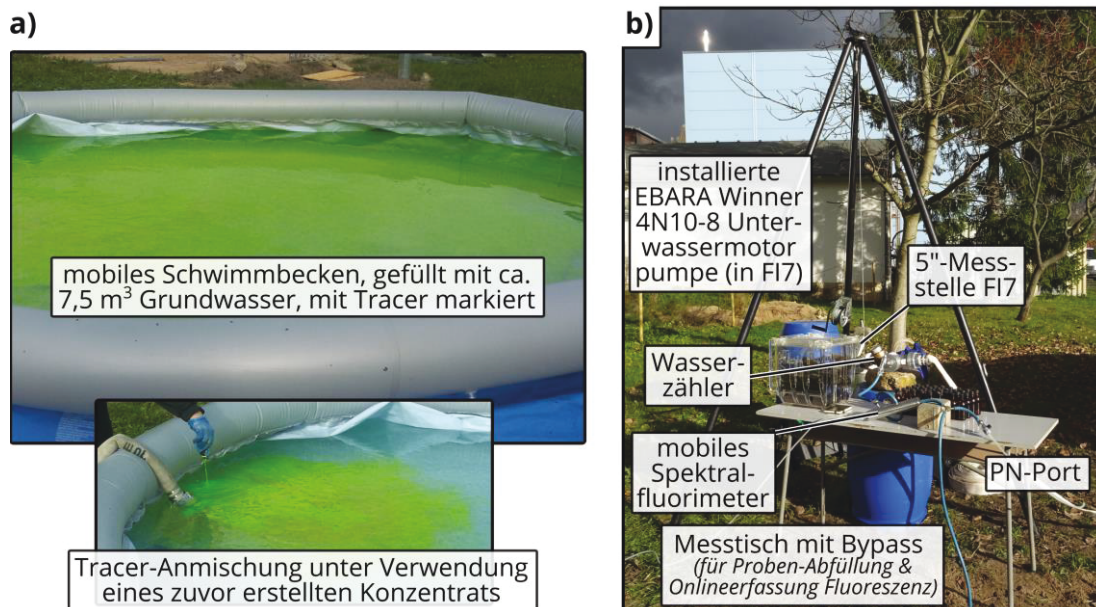
<sup>1</sup> Intermediate-Bulk-Container, <sup>2</sup> isotopische Reinheit von 99,8 at-%, <sup>3</sup> hoher Wert infolge notwendiger 1:10-Verdünnung





**Abbildung 7-2.** In Glas-Vials abgefüllte Wasserproben für die Stabilisotopenanalytik, geordnet in zeitlicher Reihenfolge (links: Proben zu Beginn, rechts: spätere Proben. Die Proben wurden in definierten Abständen während der Pull-Phase des Markierungsversuches Versuchs in Elsteraue/Zeitz abgefüllt. [Foto aus Projektteilbericht [BINDER ET AL. \(2016\)](#) entnommen, Datum: 03.03.2015]

Der Versuchsansatz wurde mit ähnlichem Setup auf dem Lehr- und Forschungsfeld „Grundwasserwirtschaft“ der TU Dresden wiederholt (→ Standortbeschreibung in UK 4.6.2) – jedoch mit einer signifikant abgeschwächten Markierungsintensität (→ Tabelle 7-1). Eine 5-Zoll-Grundwasserbeobachtungsmessstelle (Bezeichnung „FI 7“ → Abbildungen 4-13 und 4-14) fungierte hier als Injektions- und als Extraktionspunkt. Im Vergleich zum Erstversuch in Elsteraue/Zeitz wurde das Injektionsvolumen nahezu vervierfacht, während die Gesamt-Tracer-Masse etwa um den Faktor 25 verringert wurde. Die letztlich zwei Größenordnungen niedrigere Markierungsmittel-Konzentration führte zu einer Isotopen-signatur wie bei typischen lokalen Niederschlägen (→ Kapitel 4 und z.T. Kapitel 5). Die Eingabe erfolgte erneut unter Verwendung der Kreiselpumpe; die Entnahme erforderte hingegen, u.a. aufgrund des größeren Messstellendurchmessers und des Filterkies-gefüllten Ringraumes (→ Abbildung 4-14), eine deutlich leistungsfähigere Tiefbrunnenpumpe des Typs Winner 4N10-8 (Firma EBARA). Abbildung 7-3 zeigt den Versuch.



**Abbildung 7-3.** Vorversuch mit schwacher Isotopenmarkierung (künstlich erzeugt) und Fluoreszenzfärbung in Pirna – **a)** Tracer-Anmischung, **b)** Messanordnung kurz vor Beginn der Wasserextraktion während der Pull-Phase [Fotos: M. Binder, z.T. E. Simon, Datum: 09.11.2016].

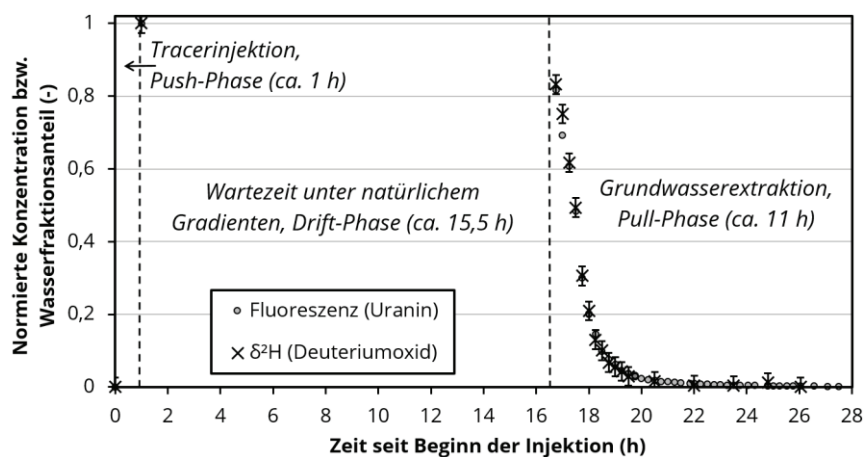
Die für die Filtergeschwindigkeitsberechnung erforderlichen Messungen der Grundwasserstände wurden in den jeweils umliegenden Beobachtungspunkten entweder ma-



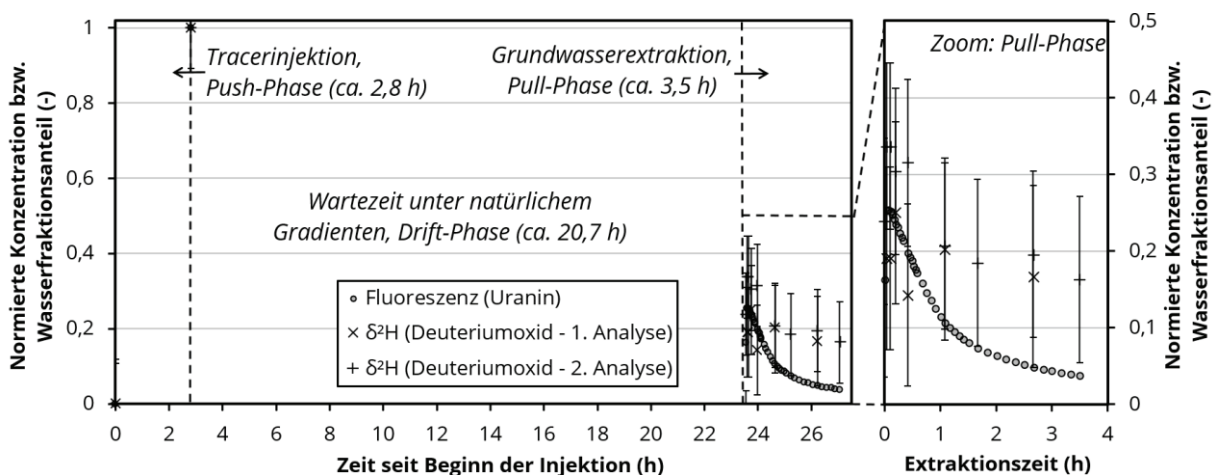
nuell mittels Kabellichtlot (Elsteraue/Zeitz; Typ KLL-T mit Temperatursonde, Hersteller: SEBA Hydrometrie) oder automatisiert mittels Drucksensoren durchgeführt (Pirna; Typ Diver DI601, Hersteller: Water Schlumberger). Die Erfassung der Durchflussraten erfolgte in diskreten Abständen mit geeichten und ausreichend dimensionierten Wasserzählern.

### 7.2.2 Ergebnisse der Vorversuche im Vergleich

$\delta^2\text{H}$ -Werte und Uranin-Konzentrationen wurden in ausgewählten Wasserproben mittels IRMS bzw. mittels Spektralfluorimetrie bestimmt. Die Abbildungen 7-4 und 7-5 zeigen die jeweils normierten Durchbruchkurven für den hochkonzentrierten Versuch in Elsteraue / Zeitz (unter hydraulisch nahezu stagnierenden Bedingungen) sowie den niedrig konzentrierten Versuch in Pirna (unter hydraulisch suboptimalen Bedingungen). Die Unterschiede zwischen beiden Versuchen sind – analog dem Vergleich zwischen den Laborversuchsergebnissen von UK 6.3 – klar erkennbar.



**Abbildung 7-4.** Vorversuch mit intensiv ausgeprägter Isotopenmarkierung (künstlich erzeugt) und Fluoreszenzfärbung in Elsteraue / Zeitz – Erfasste Durchbruchkurven des Push-Drift-Pull-Versuches für Uranin und  $\delta^2\text{H}$  [Abbildung aus [BINDER ET AL. \(2016, Poster\)](#) entnommen]



**Abbildung 7-5.** Vorversuch mit schwacher Isotopenmarkierung (künstlich erzeugt) und Fluoreszenzfärbung in Pirna – Erfasste Durchbruchkurven des Push-Drift-Pull-Versuches für Uranin und  $\delta^2\text{H}$ . Einige Isotopen-Proben wurden wiederholt gemessen, um den Einfluss zufälliger Fehler zu verdeutlichen. Die rechte Grafik stellt einen Zeit- und Konzentrationszoom für die Pull-Phase dar (Achtung: geänderte Konzentrationsskala).

Im Fall der Deuteriumoxid- und Uranin-Applikation in Elsteraue/Zeititz konnten während der Pull-Phase nahezu deckungsgleiche Durchbruchskurven für  $\delta^2\text{H}$  und Fluoreszenz registriert werden. Der Peak-Wert während der Pull-Phase lag bei ca. 83%, zudem erreichte die Wiederfindung hohe 90% nach Entnahme des 10-fachen Eingabewasservolumens. Dies ist ein Indikator dafür, dass sich der Tracer kaum aus dem unmittelbaren Bereich der Sonic01 herausbewegt hat; es lagen also de-facto-stagnierende Verhältnisse ähnlich einem Batchreaktorexperiment vor. Die qualitative Form der Durchbruchskurve ist sehr hoch: Trotz Zusammenlegens der Analyseergebnisse zweier Messsequenzen liegen alle Messungen auf einer physikalisch begründbaren und auswertefähigen Datenkurve. Für die Auswertung sei auf [KLOTZSCH ET AL. \(2016\)](#) und den Anhang verwiesen.

Der Versuch in Pirna ist weitaus kritischer zu bewerten. Zum einen sind die  $\delta^2\text{H}$ - und Uranin-basierten Durchbruchskurven nicht deckungsgleich. Das bereits zuvor beobachtete Sorptionsverhalten von Uranin (siehe auch die Uranin-Stabilitätstests in Abbildung B6-2 im Anhang) kombiniert mit einer leichten pH-Wert-bedingten Abschwächung der Fluoreszenz ([Käss 2004](#), UK 2.2.2) erscheint als plausibelste Erklärung für diese Beobachtung. Zudem führten Mischungsprozesse allgemein zu einer deutlichen Reduktion des Maximal-Peaks (ca. 25% bis 35%); die Wiederfindungsrate erreichte lediglich Werte um die 50%. Während die Uranin-bezogenen Konzentrationswerte – analog Elsteraue / Zeititz – weiterhin eine klar definierte Durchbruchskurve darstellen, so ist dies für  $\delta^2\text{H}$  nicht der Fall. Hier entsprechen die Fehlerbalken infolge der analytischen Unsicherheiten ~20% des ursprünglichen Unterschiedes zwischen Tracer und Hintergrund. Dies wiederum entspricht in etwa der Größenordnung des Gesamt-Peaks; eine quantitative Auswertung ist daher nicht zielführend (siehe Ergebnisse des 1-D-Versuches → UK 6.4).

### 7.3 Realisierung eines Feldskala-Versuchs mit Schneeschmelzwasser (FELD3)

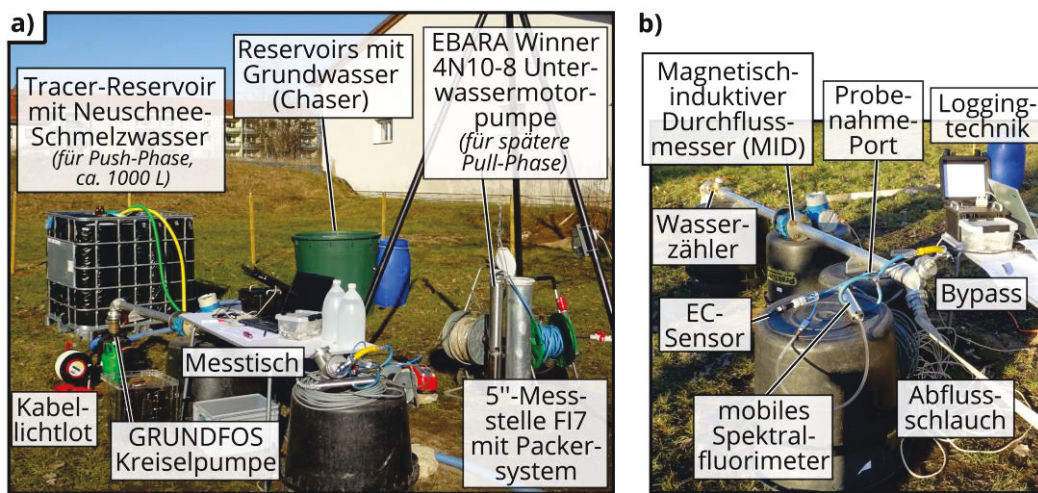
Dieser Abschnitt wurde bei „Hydrogeology Journal“ als Teil der Technischen Notiz „Application of snowmelt as an active and inexpensive dual isotope groundwater tracer“ veröffentlicht.

Abschnitte „Experimental design for laboratory and field tests | Field-scale applicability test“ sowie „Results and Discussion | Field-scale applicability test ...“; Ergänzungsmaterial S2

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den Feldskala-Vorversuchen (FELD1, FELD2 → UK 7.2) sowie den Laborskala-Untersuchungen LAB2 (1-D-Durchströmungsexperiment mit isotopisch sehr leichtem Neuschnee) und LAB4 (zugehöriger Batch-Stabilitätstest) wurde ein Push-Drift-Pull-Versuch mit ca. 1 m<sup>3</sup> gereinigtem Schmelzwasser (Neuschnee, zu Beginn 2017 in Dresden nahe dem Gebäude Chemie/Umweltwissenschaften (2. BA) gesammelt → Tabelle 6-1) geplant und im Februar 2017 durchgeführt. Die grundlegende Versuchsprozedur ist an das Verfahren des Vorversuches FELD2 (ebenfalls in Pirna) sowie an einen in [TRITSCHLER ET AL. \(2019\)](#) beschriebenen Versuch mit Regenwasser-Injektion angelehnt. Im Vergleich zu FELD2 wurden u.a. hydrau-

lich geeignetere Versuchsbedingungen (geringe und stabile Hintergrundströmung) abgewartet und die Driftzeit auf lediglich 2 h verkürzt. Zur bisherigen Detektion von  $\delta^2\text{H}$  und Uranin kommen für FELD3 die Komponenten  $\delta^{18}\text{O}$  und EC-Wert hinzu.

Abbildung 7-6 zeigt den Versuch als Ganzes sowie das verwendete Messsetup. Durchführung und Auswertung werden ausführlich in [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) beschrieben; ebenso sind dort die genutzten Geräte gelistet. Technische Parameter (z.B. Injektions-/Extraktionsvolumen und zugehörige Durchflussraten und Zeiten) sowie physikochemische Eigenschaften (Tracer & Grundwasser) sind zwecks eines unkomplizierten Zugangs direkt im Anhang dieser Arbeit (→ Tabelle B7-1) hinterlegt.

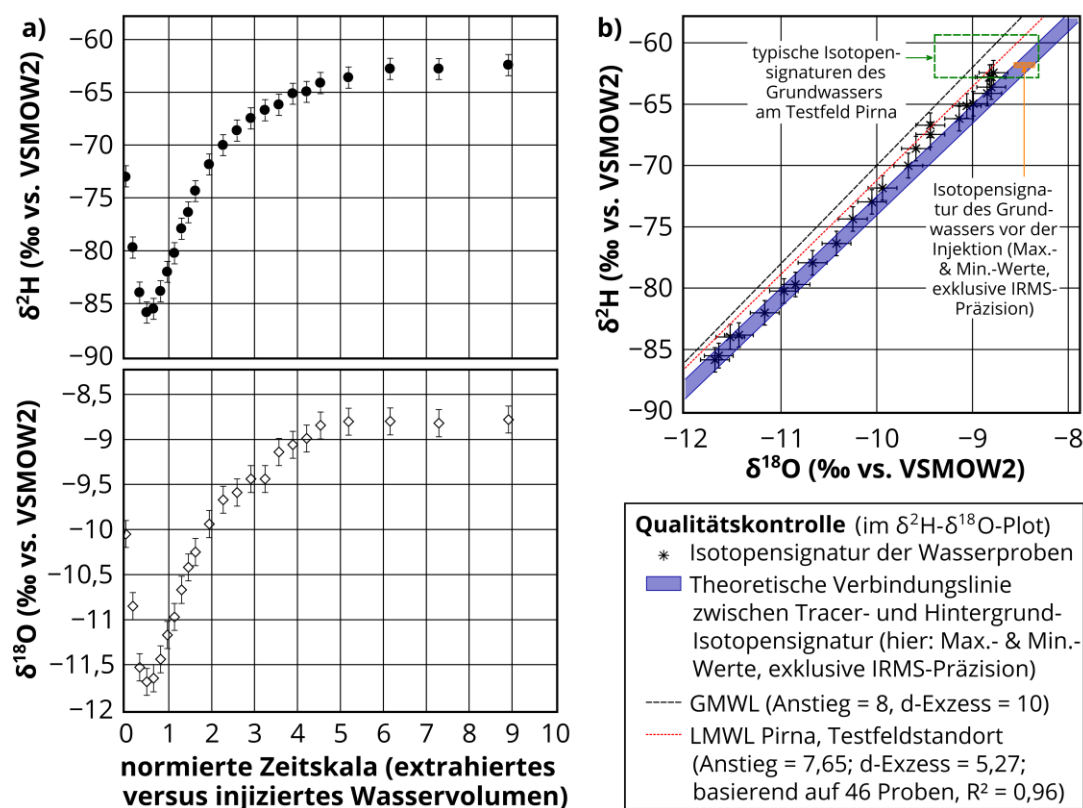


**Abbildung 7-6.** Hauptversuch mit gesammeltem Niederschlagswasser (Neuschnee-Schmelzwasser, isotopisch sehr leicht) in Pirna. Die Schneeschmelze wurde zusätzlich mit Uranin gefärbt. **a)** Vorbereitung der Wasserinjektion für die Push-Phase, **b)** Messanordnung kurz vor Beginn der Wasserextraktion während der Pull-Phase [Fotos: M. Binder, Datum: 15.02.2017].

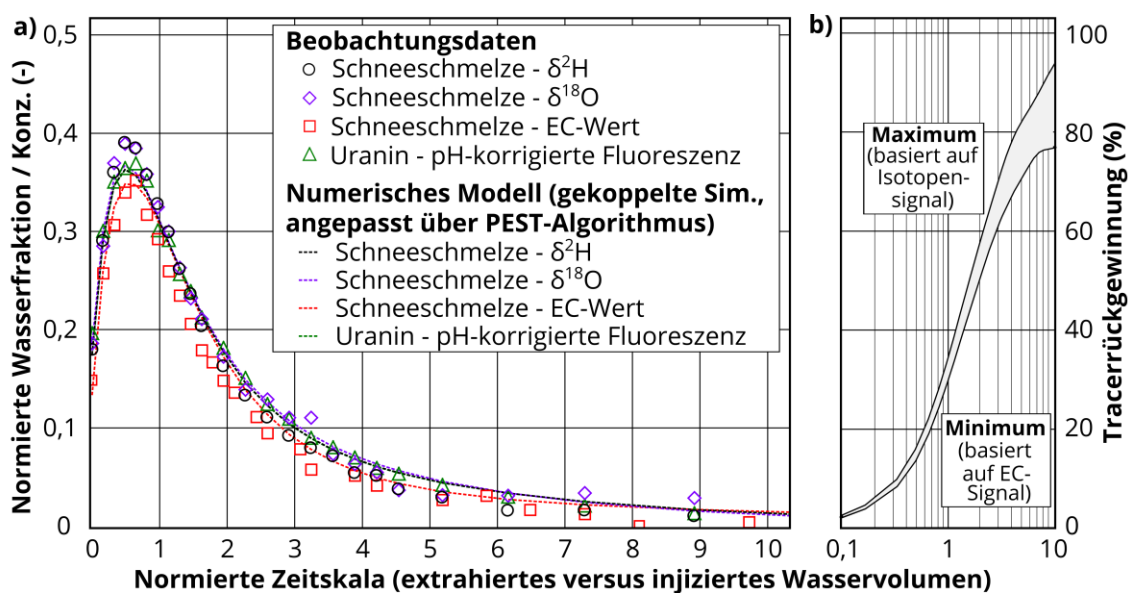
Die zunächst 1- bis später 5-minütlich genommenen Wasserproben wurden bezüglich ihrer Stabilisotopensignatur analysiert. Analog den Laborskala-Experimenten LAB2 und LAB3 erfolgt in Abbildung 7-7 sowohl eine Darstellung der zeitlichen Entwicklung der  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als auch eine direkte Gegenüberstellung der zusammengehörigen Datenpaare (Qualitätskontrolle im  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Plot). Während der Phase der höchsten Wiedergewinnung (bei ca. 0,5 bis 1,5 ausgetauschten Porenvolumina) wird eine deutliche Abreicherung des Probenwassers bezüglich der schweren Isotope verzeichnet. Wie zuvor in den Laborexperimenten zeigt sich hierbei ein nahezu gleichlaufendes Transportverhalten (→ kongruente Durchbruchkurven). Die isotopischen Abweichungen zum Hintergrund ( $\Delta(\delta^2\text{H})$  sowie  $\Delta(\delta^{18}\text{O})$ ) erreichen Werte um die 23,8‰ für Wasserstoff und 3,2‰ für Sauerstoff. Dies entspricht ca. 39% bis 40% des initialen Unterschiedes; die SNR-Werte sind somit größer als 20, also deutlich ausgeprägt (→ verhältnismäßig kleine Fehlerbalken in Abbildung 7-7). Insgesamt verhält sich der Isotopendurchbruch somit ähnlich zum hochkonzentrierten Versuch FELD1.

Abbildung 7-8 stellt die während der Pull-Phase registrierten Veränderungen von  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , EC und Uranin im direkten Vergleich dar, jeweils normiert auf den initialen

Unterschied zwischen Hintergrund und Tracer und im Vergleich zu einem MODFLOW-MT3DMS-Modell. Details zum Modellaufbau und zur Parameterermittlung mittels PEST sind im ESM S2 von [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) und in Tabelle B7-2 (Anhang) hinterlegt.



**Abbildung 7-7.** Hauptversuch mit gesammeltem Niederschlagswasser (Neuschnee-Schmelzwasser, isotopisch sehr leicht) in Pirna –  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den erfassten Proben. **a)** Zeitliche Entwicklung. **b)** Vergleich im  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm. [aus [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) entnommen, übersetzt].



**Abbildung 7-8.** Hauptversuch mit gesammeltem Niederschlagswasser (Neuschnee-Schmelzwasser, isotopisch sehr leicht) in Pirna – **a)** Normierte Durchbruchkurven für  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , EC und pH-Wert-korrigierte Uranin-Konzentration. **b)** Rechnerische Bandbreite für Wiederfindungsraten [aus [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) entnommen, übersetzt].



Im Direktvergleich zu den Isotopen weist die EC-basierte Durchbruchskurve – zu den Laborskala-Beobachtungen – einen ca. 10% geringeren Maximalwert auf (→ Abbildung 7-8a, rote Quadrate); diese Reduktion setzt sich bis ins Tailing fort und führt zu einer rechnerisch geringeren Wiederfindungsrate (→ Abbildung 7-8b, untere Grenze). Der Proxy-Parameter EC ist entsprechend als deutlich reaktive Komponente des Schneeschnmelzwassers einzustufen. Ähnliches gilt für den Fluoreszenzfarbstoff Uranin: Infolge des pH-Wert-Unterschiedes ( $\Delta\text{pH}$ ) von ca. 0,5–0,6 zwischen eingegebener Schneeschnmelze und originärem Grundwasser mussten die On-Site-/On-Line-erfassten Fluoreszenzwerte zunächst anteilig korrigiert werden. Dies erfolgte gemäß der in [Käss \(2004\)](#) dargestellten pH-Wert-Fluoreszenzmaxima-Abhängigkeiten. Ohne diese Korrektur war das Signal ca. 20% bis 30% schwächer ausgeprägt (bezogen auf die initial hinzugegebene Masse an Uranin). Aufgrund der sehr geringen Kontaktzeit (im Vergleich zu FELD2) wird der Einfluss weiterer Prozesse als gering eingeschätzt.

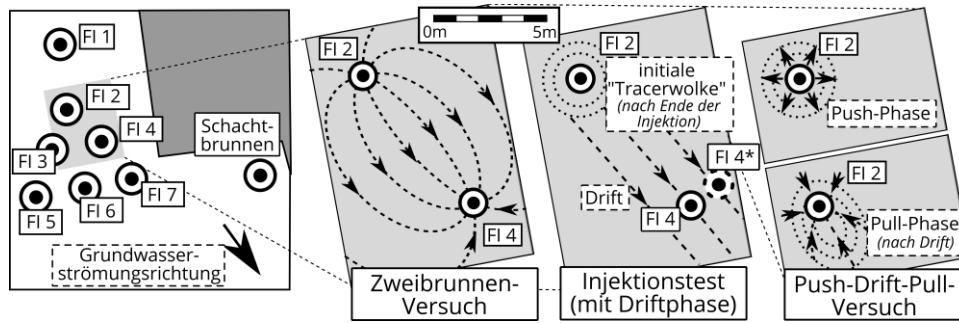
#### 7.4 Modellgestützte Abschätzung von Wassermengen (MOD3)

Die hydraulische Wirkung der Push-Drift-Pull-Experimente aus UK 7.2 und 7.3 beschränkt sich aufgrund technisch-logistischer Limitationen auf die unmittelbare Umgebung der jeweiligen Eingabepunkte (wenige Meter). Entsprechend gering ist daher der Einfluss der Dispersion auf die dort detektierten  $\delta^2\text{H}$ -,  $\delta^{18}\text{O}$ - und EC-Signale einzustufen. Vergrößert sich der vom Versuch erfasste Teil des Grundwasserleiters (z.B. durch längere Driftzeiten unter natürlichem Gradienten oder durch Abwandlung des Versuchsdesigns auf ein Mehrfachbrunnenszenario), so sind – wie bei anderen Markierungsmitteln (→ UK 2.2.3) auch – weit deutlichere Signalabschwächungen zu erwarten.

Dieser Abschnitt wurde beim Wissenschaftsjournal „*Journal of Hydrology*“ als Teil des Fachartikels „*Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers*“ veröffentlicht.  
primär Ergänzungsmaterial ESM S4, auch erwähnt im Fachartikel in Kapitel 5.1

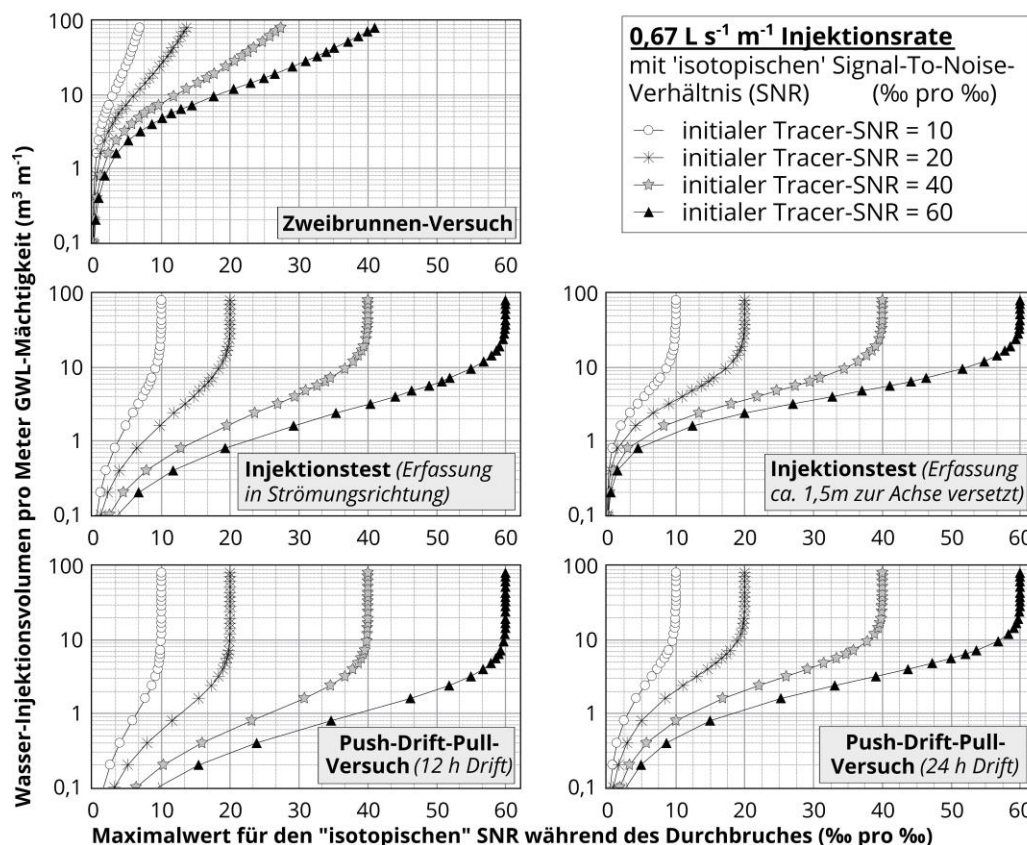
Unter Berücksichtigung der Laborskala-Erkenntnisse zur Bedeutung des SNR auf die Qualität der Parameterermittlung (→ UK 6.3 & 6.4) wird für drei Szenarien mit Wasserinjektionen numerisch analysiert, welche Wassermengen notwendig sind, um ein ausreichend ausgeprägtes Signal am Beobachtungspunkt zu erhalten. Als Modellgebiet wird das Lehr- und Forschungsfeld in Pirna-Copitz gewählt; die Simulation konzentriert sich auf den Bereich der 5“-Grundwassermessstellen im zentralen bis nord-östlichen Bereich des Testfeldes (→ UK 4.6.2). Neben dem realisierten Szenario „Push-Drift-Pull-Versuch“ (FGTT) wurden ein Zweibrunnen-Versuch (ebenfalls FGTT, Injektion bei FI 2 und Extraktion bei FI 4) sowie ein einfacher Injektionstest (zunächst Injektion bei FI 2, dann Driftphase → NGTT) mit Detektion bei FI 4 bzw. FI 4\* (1,5 m orthogonal zur Achse FI2-4 versetzt) simuliert. Abbildung 7-9 gibt einen schematischen Überblick.





**Abbildung 7-9.** Schematische Darstellung der drei Wasserinjektions-Szenarien in Pirna: „Zweibrunnen-Versuch“, „Injektionstest (mit Driftphase)“ (Variante mit Beobachtung direkt im Abstrom und orthogonal dazu versetzt) sowie „Push-Drift-Pull-Versuch“. [Grafik aus [BINDER ET AL. \(2019b\)](#) entnommen; übersetzt und geringfügige Anpassungen vorgenommen]

Die Injektionsvolumina wurden für jedes Szenario hierbei sehr deutlich variiert: beginnend bei ~50 Litern bis zu ~80 m<sup>3</sup> (pro Meter Mächtigkeit, Rate = 0,67 L s<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>). Dies entspricht Injektionszeiten zwischen 75 Sekunden und 1,4 Tagen. Für die Simulation wurde ein konservatives Quasi-2-D-Strömungs-/Stofftransportmodell mit MODFLOW/MT3DMS realisiert. Der Modellaufbau sowie ein ergänzendes Modell mit verdoppelten Raten werden in ESM S4 von [BINDER ET AL. \(2019b\)](#) beschrieben. Die Abbildung 7-10 zeigt die jeweils extrahierten SNR-Werte während des Durchbruches.



**Abbildung 7-10.** Simulierte Maximalwerte für den „isotopischen“ SNR am Beobachtungspunkt während des Durchbruches einer zuvor injizierten Menge an Niederschlagswasser. Das ab Beginn der Simulation bis zum Erreichen eines definierten Volumens eingegebene Niederschlagswasser unterscheidet sich in der isotopischen Zusammensetzung vom Hintergrund um das 10-, 20-, 40- bzw. 60-fache der Messpräzision (SNR). [Grafik aus [BINDER ET AL. \(2019b\)](#) entnommen, übersetzt]

Die gezeigten Datenpunkte entsprechen den jeweils maximal erreichten Auslenkungen vom Hintergrund (Peak) und sind als Vielfaches der angenommenen virtuellen Messpräzision zu verstehen. Sie beziehen sich auf vier verschiedene initiale Auslenkungen (mit  $SNR_{init} = 10, 20, 40$  und  $60$ ) und decken somit weite Teile der beobachteten  $\delta$ -Werte ( $\rightarrow$  bisherige Datenanalysen und Experimente) ab: weitere Konfigurationen können zwischen diesen Reihen interpoliert werden.

Die Simulationsergebnisse sprechen eine recht klare Sprache. Allgemein gilt: Je größer das vom Versuch erfasste Volumen des unterirdischen Wasserkörpers ist, desto größere Injektionswassermengen sind notwendig, um im Vergleich äquivalente SNR-Werte während des Durchbruches zu erreichen. Beispiel: Der FGTT-Zweibrunnerversuch zwischen FI 2 und FI 4 ( $\rightarrow$  Abbildung 7-10, 1. Zeile) erfasst aufgrund des kombiniert divergent-konvergenten Strömungsfeldes sehr große Teile des Grundwasserleiters außerhalb der direkten Verbindungslinie zwischen Eingabe- und Extraktionspunkt. Dies führt zu einer erheblichen Verdünnung des ursprünglichen Eingabewassers (vergleiche auch die Angaben in UK 2.2.3) und erschwert die Detektion.

Weitere Analysen der Modellergebnisse inklusive eines Szenarios mit verdoppelten Injektion- und Extraktionsraten sind im ESM S4 in [BINDER ET AL. \(2019B\)](#) zu finden.

## 7.5 Bewertung / Zwischenfazit

Das vorliegende Kapitel hat sich – aufbauend auf den Laborskala-Untersuchungen – mit kleineren Feldskala-Anwendungen zur Nachverfolgung von Niederschlagswasser im Grundwasser beschäftigt. In zwei Push-Drift-Pull-Versuchen mit ausreichend ausgeprägten Unterschieden zum Hintergrund (Deuteriumoxid-Versuch in Elsteraue/Zeitz sowie Neuschnee-Experiment in Pirna) konnte das konservative Transportverhalten der stabilen Wasserisotope erfolgreich ausgenutzt werden, um den Grundwasserleiter um den jeweiligen Eingabepunkt herum zu charakterisieren. Ein Versuch mit deutlich schwächer ausgeprägten Unterschieden (Deuteriumoxid-Versuch in Pirna) zeigte hingegen deutliche Limitationen des Verfahrens infolge analytischer Beschränkungen der Messtechnik auf. Die Qualität der Parameterermittlung steht und fällt letztlich mit dem Unterschied in der isotopischen Zusammensetzung zwischen Hintergrund und Niederschlagswasser.

In einem Leitfaden zur Isotopenutzung für MAR-Applikationen ([IAEA 2013](#)) wird in der Praxis ein Minimum für das Signal-Rausch-Verhältnis von 3 bis 5 vorgeschlagen. Adressaten dieser Empfehlung sind primär MAR-Studien in der Design- und Testphase, z.B. um Informationen zu den unterirdischen Wässern vor und während der künstlichen Grundwasseranreicherung zu erlangen. Die empfohlenen SNR-Werte erfüllen Anforderungen qualitativen Charakters: es kann z.B. ein Nachweis erbracht werden, ob ein zuvor injiziertes Wasser wiedergewonnen werden kann. Unter Berücksichtigung der Anforderungen an Tracer-Versuche ( $\rightarrow$  Kapitel 2 inklusive der dortigen Quellen) im Allgemeinen und der bisherigen Untersuchungen dieser Arbeit ( $\rightarrow$  UK 6.2 bis 6.4 und 7.2 bis 7.4) ist der obige

Wert für die weiterführende Anwendung als (deutlich) zu gering einzustufen, insbesondere wenn Transportparameterbestimmungen auf Basis der Observationsdaten durchgeführt werden sollen. Diese Einschätzung gilt unabhängig davon, ob es sich nun um eine erkundungstechnische Anwendung oder um eine MAR-Applikation handelt. In diesem Punkt besteht eine Übereinstimmung zu [IAEA \(2013\)](#): Auch dort werden höhere SNR-Werte für fortgeschrittene Mischungsrechnungen gefordert; oder aber die Kombination mit weiteren nachverfolgbaren Substanzen und / oder Eigenschaften.

Die vorliegende Arbeit empfiehlt daher – im Sinne einer groben Daumenregel – einen minimalen SNR von 10, um die Schwankungsbreite der invers ermittelten Parameter auf einem beherrschbaren Niveau zu halten. Dieser Wert gilt (analog den Laborskala-Schlussfolgerungen) während des eigentlichen Durchbruches; Verdünnungen bis zum Erreichen des Erfassungspunktes sind somit mit zu berücksichtigen. Ist die Einhaltung des SNR nicht möglich (z.B. zu geringe Unterschiede zwischen Injektionswasser und Hintergrund), so sind ermittelte Parameter entsprechend mit größeren Unsicherheiten zu versehen.

Das notwendige Niederschlagswasser-Volumen  $V_{NS}$  [L<sup>3</sup>] kann zum einen durch computergestützte Strömungs- und Transportsimulationen bestimmt werden (→ exemplarische Vorwärtssimulationen in UK 7.4). Zum anderen kann eine überschlägige Abschätzung des vom Versuch erfassten Grundwasserkörpers ( $V_{Wasserkörper}$ ) erfolgen – hier ist die zusätzlich eingebrachte Wassermenge ggfs. mit einzurechnen. Unabhängig von der angewandten Bestimmungsmethode lässt sich folgender Zusammenhang herleiten:

$$V_{NS} \sim \underbrace{\left[ \frac{|\delta^{AE}_{Peak} - \delta^{AE}_{GW}|}{\sigma_{IRMS}(\delta^{AE})} \right]_{Soll}}_{SNR_{Soll} > 10 \dots 20} \times \underbrace{\left[ \frac{\sigma_{IRMS}(\delta^{AE})}{|\delta^{AE}_{NS} - \delta^{AE}_{GW}|} \right]_{init}}_{1/SNR_{init}} \times V_{Wasserkörper} \quad (7-1)$$

Gleichung 7-1 besagt Folgendes: i) Je präziser die IRMS-Messung für ein Isotopensystem  $^A E$  erfolgt, d.h. je geringer der Wert der analytisch-technischen Präzision ( $\sigma_{IRMS}(\delta^{AE})$  [‰]) ist, desto weniger Niederschlagswasser (Signatur  $\delta^{AE}_{NS}$  [‰]) ist notwendig, um die Veränderung der Isotopensignatur  $|\delta^{AE}_{Peak} - \delta^{AE}_{GW}|$  [‰] während des Durchbruches in der gewünschten Auflösung nachvollziehen zu können.  $\delta^{AE}_{GW}$  [‰] ist hierbei die Signatur des Grundwassers und die Auflösung entspricht  $SNR_{Soll}$  [‰ ‰<sup>-1</sup>]. ii) Große initiale Unterschiede in der isotopischen Zusammensetzung ( $|\delta^{AE}_{NS} - \delta^{AE}_{GW}|_{init}$ ) zwischen den Wässern begünstigen die Qualität der Wiederfindung. iii) Versuchsarten, welche große Bereiche des Grundwasserkörpers beeinflussen (z.B. Zweibrunnentests), sind für Erkundungsversuche mit semi-künstlichen Isotopenmarkierungen weniger geeignet. Hier sind sehr große Wassermengen erforderlich. Realistischer ist dieses Szenario im Bereich von Mehrbrunnen-MAR (z.B. ASTR, Aquifer-Storage-Transfer-and-Recovery-Prinzip, [PAGE ET AL. 2018](#)). Kommen weitere Mischungskomponenten hinzu (z.B. schwankende Hintergrundsignaturen → UK 8.2), so gehen höhere Vorfaktoren  $SNR_{Soll}$  in die Gleichung ein. Unter ungünstigen Bedingungen sind ggfs. auch Werte größer als 20 zu wählen.

*Aufgrund des kumulativen Charakters dieser Arbeit enthält Kapitel 8 Abschnitte, welche aus einem noch unveröffentlichten Fachartikel-Manuskript extrahiert wurden. Die markierten Abschnitte sind Kurzfassungen. Die Untersuchungen erfolgten teilweise im Rahmen der vom Autor dieser Arbeit betreuten B.Sc.-Arbeiten [HENSEL \(2017\)](#) und [HAHNEWALD \(2018\)](#).*

## 8 Verhalten der $\delta^2\text{H}$ -, $\delta^{18}\text{O}$ - und EC-Signalkomponenten in komplexen Systemen

### 8.1 Zweck dieses Kapitels

Der Fokus der Kapitel 6 und 7 lag auf thermisch kontrollierten Versuchssystemen mit je zwei Mischungskomponenten (Hintergrund und Tracer). Unter Realbedingungen sind jedoch weit komplexere Systeme zu erwarten, u.a. mit Temperaturschwankungen und zuströmenden Fremdwässern. Aufgabe dieses Untersuchungskapitels soll ein kurzer, experimenteller Einblick in derartige Versuchsbedingungen sein. Dies erfolgt in Form zweier 1-D-Spezialexperimente: LAB6 und LAB7. In LAB6 ( $\rightarrow$  UK 8.2) wurde ein dynamisches Vermischungsexperiment mit drei in ihrer isotopischen Zusammensetzung jeweils unterschiedlichen Wässern durchgeführt und der Einfluss der Einzelunsicherheiten auf die Eindeutigkeit der Mischungsberechnungen bewertet. LAB7 legt den Fokus auf thermisch bedingte Veränderungen des Porenwasser-Chemismus und der diffusen Austauschprozesse (insbesondere im doppeltporösen Medium). Es ist zu erwähnen, dass die letztgenannte Prozessgruppe auch die ansonsten konservativ transportierten stabilen Isotope beeinflusst. Beide Experimente werden im Nachfolgenden kurz beschrieben.

### 8.2 Dynamische Mischungsberechnung im 3-Komponenten-System (LAB6)

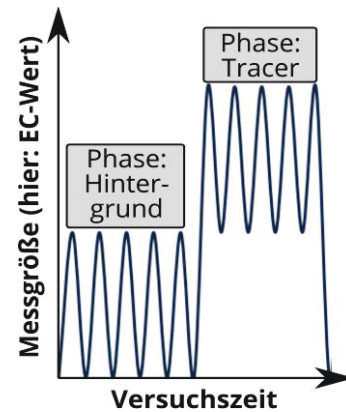
#### 8.2.1 Unterschiede zum 2-Komponenten-System

In den bisher vorgestellten experimentellen Untersuchungen erfolgten die isotopischen, linearen Mischungsberechnungen jeweils für 2 Mischungskomponenten unter Verwendung des Gleichungssystems 3-12. Sowohl  $\delta^2\text{H}$  als auch  $\delta^{18}\text{O}$  wurden im  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Plot gegeneinander aufgetragen ( $\rightarrow$  UK 6.3 und 7.3). Dies ermöglichte eine unkomplizierte, gegenseitige Validierung der Analyseergebnisse; die Mischungsberechnung an sich benötigt zur Lösung hingegen nur Informationen aus einem einzelnen Isotopensystem. Erfolgt die Mischungsberechnung für Systeme mit mehr als zwei Wasserkomponenten verschiedener isotopischer Zusammensetzung (in dieser Studie: 3), so sind simultane Signatur-Informationen von mehreren Isotopensystemen (diese Studie:  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ ) für die mathematische Trennung notwendig ( $\rightarrow$  Gleichungssystem 3-13). In dieser Konfiguration sind Analyseunsicherheiten in der entsprechenden Anzahl an isotopischen Richtungen zu beachten (z.B. [PHILLIPS & GREGG 2001](#)) – hier 2 (bezüglich  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ ).



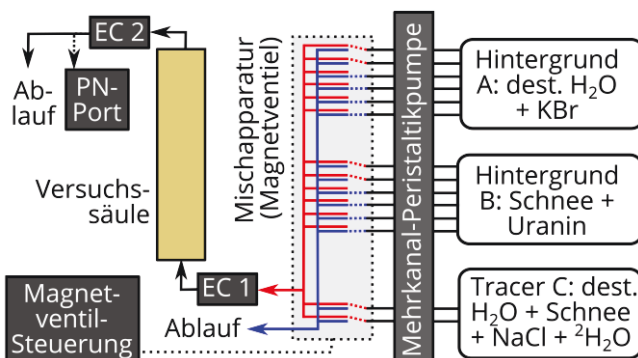
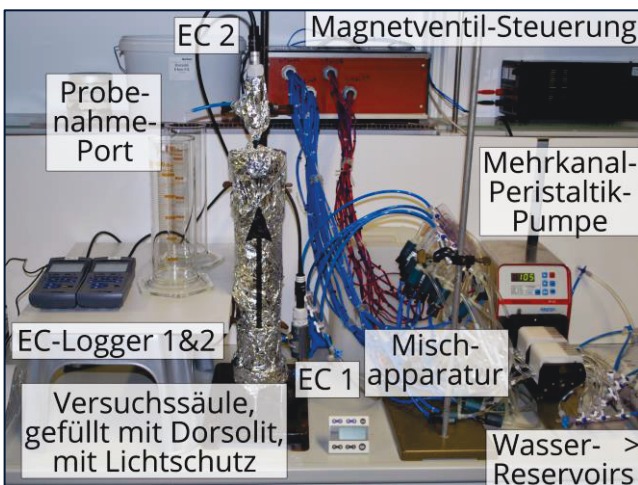
### 8.2.2 Versuchsprozedur und Messergebnisse

Analog der bisherigen Laborskala-Durchströmungsversuche kommt eine Standard-1-D-Versuchssäule für das Vermischungsexperiment (LAB6) zum Einsatz. Die Vermischung erfolgt dynamisch mit drei isotopisch verschiedenen, klassisch markierten Wasserkomponenten (A, B und C) in mehreren Phasen (→ Abbildung 8-1). Hintergrund-Phasen (periodischer Wechsel zwischen den Wässern A und B) und Tracer-Phasen (Hinzugabe des Wassers C bei Fortführung der Hintergrundschwankung) wechseln sich in einem 10-minütigen Intervall ab. Der periodische A-B-Wechsel der Signatur während beider Hauptphasen sowie die Applikation der Wasserkomponente C erfolgte über eine computergesteuerte Mischapparatur bestehend aus 14 Magnetventilen (→ Versuchsschema in Abbildung 8-2), wovon jeweils 6 gleichzeitig aktiv sind (Tracer-Phase: stets beide „C“-Ventile aktiv). Die Eigenschaften der Wässer A bis C sowie weitere Informationen zu Versuchsbedingungen sind in den Tabellen 8-1 und 8-2 gelistet. Für Detailinformationen zur Probenahme-Planung und zu Vorversuchen sei auf [HENSEL \(2017\)](#) verwiesen.



**Abbildung 8-1.** Periodische Variation des Hintergrundsignals, mit zeitlich begrenzter Applikation einer dritten Komponente (Bsp.: EC).

[Grafik nach [HENSEL \(2017\)](#)]



**Abbildung 8-2.** Versuchsssetup (Foto und Schema) für das dynamische Vermischungsexperiment zur Bewertung der Trennschärfe. [Foto: © Hensel & Binder, 29.06.2017]

Zur Vermeidung von EC-Wert-Modifikationen während des Durchströmens der Säule mit gering mineralisierten Wässern (vergleiche bisherige Labor- und Feldexperimente) wurde gewaschener, feuergetrockneter Kristallquarzsand („Dorsolit“, Fa. Dorfner GmbH, Körnung 1,0–1,8 mm) als annähernd inertes, poröses Füllmaterial für die Versuchssäule eingesetzt. Die Aufenthaltszeit in der Säule wurde im Vergleich zu den vorigen Experimenten geringgehalten (~4,7 Minuten), um einen Advektions-dominierten Transport zu gewährleisten (geringer Einfluss des diffusiven Austausches zwischen den Porenraumbereichen → Gleichung 2-8 und 2-9). Die Auswertung der Proben erfolgte wie in den Abschnitten 4.2 bis 4.4 beschrieben.



**Tabelle 8-1.** Dynamisches Vermischungsexperiment: Zusammensetzung und Isotopensignaturen der Mischungskomponenten A, B und C [Datenquelle: [HENSEL \(2017\)](#)]

	Mischungsgrundlage (bezüglich isotopischer Zusammensetzung)	Referenz- tracer- Zugabe	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs. VSMOW2)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW2)	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Uranin- Konz. (ppb)	KBr- Konz. ( $\text{mg L}^{-1}$ )
A	destilliertes Leitungswasser	Kaliumbromid	$-59,9 \pm 1$	$-8,9 \pm 0,2$	607	< 1	312
B	Neuschnee (gesammelt 2017)	Uranin	$-98,0 \pm 1$	$-13,9 \pm 0,2$	190	~ 772	< 0,5
C	destilliertes Leitungswasser + Neuschnee + Deuteriumoxid <sup>1</sup>	Natriumchlorid	$-42,6 \pm 1$	$-11,4 \pm 0,2$	3830	< 1	Messung nicht möglich <sup>2</sup>

<sup>1</sup> 1:1-Mischung zwischen destillierten Wässern und Neuschneesmelzwasser, plus  $\sim 6,7 \mu\text{L L}^{-1}$  Deuteriumoxid 99,9at-%

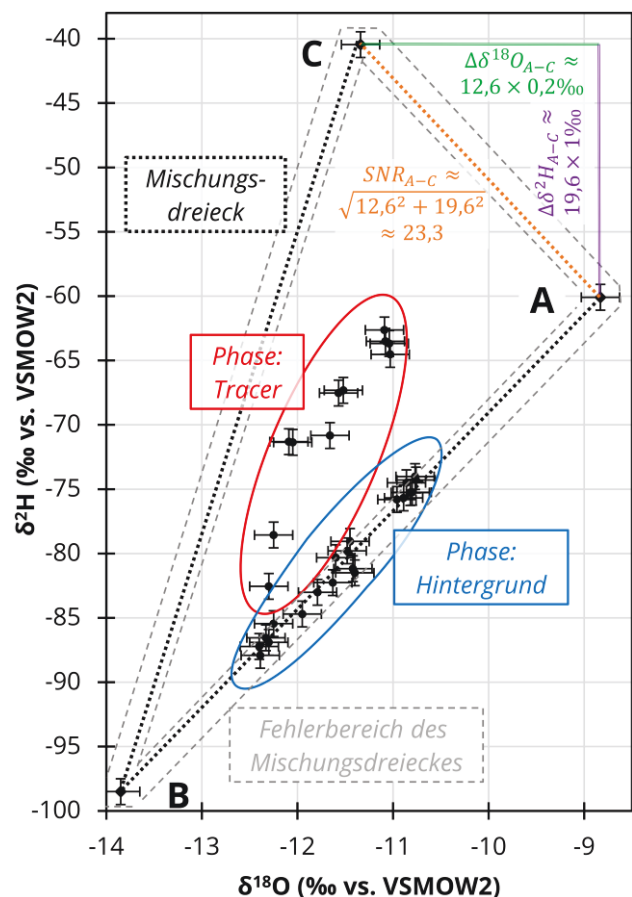
<sup>2</sup> hoher Chloridgehalt (infolge NaCl-Zugabe) stört Messung mittels Ionenchromatografie; Annahme:  $< 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (wie B)

Abbildung 8-3 zeigt exemplarisch die  $\delta^2\text{H}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturwerte der während der zweiten Tracer-Phase genommenen Wasserproben, jeweils begrenzt durch das Polygon der Mischungskomponenten (hier: aufgespanntes Dreieck der Wässer A-B-C).

**Tabelle 8-2.** Dynamisches Vermischungsexperiment: Versuchsrandbedingungen sowie weitere technische Informationen zum Versuch [Datenquelle: u.a. [HENSEL \(2017\)](#)]

Information	Wert und Einheit
<i>Säulen-/Sedimentparameter</i>	
Länge	40 cm
Innendurchmesser	7 cm
Gesamtporosität	39,9 %
Mobile Porosität	38,2 % (separates Tracer-Experiment)
Durchflussrate	$126 \text{ ml min}^{-1}$ (im Mittel)
Darcy-Geschwindigkeit	$\sim 3,3 \text{ cm min}^{-1}$ (im Mittel)
<i>Probenahme</i>	
Intervall	ca. alle 20 Sekunden
Probemenge	ca. 20 mL
Hinweis	nur Auswertung der Proben aus der 2. Tracer-Phase
<i>EC-Wert-Verlauf während Hintergrund-Phase<sup>1</sup></i>	
Zufluss	$187\text{--}590 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Amplitude: $403 \mu\text{S cm}^{-1}$ )
Abfluss	$308\text{--}442 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Amplitude: $134 \mu\text{S cm}^{-1}$ )
<i>EC-Wert-Verlauf während Tracer-Phase<sup>1</sup></i>	
Zufluss	$1400\text{--}1734 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Amplitude: $334 \mu\text{S cm}^{-1}$ )
Abfluss	$1513\text{--}1621 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Amplitude: $108 \mu\text{S cm}^{-1}$ )

<sup>1</sup> Verlauf im Anhang in Abbildung B8-1

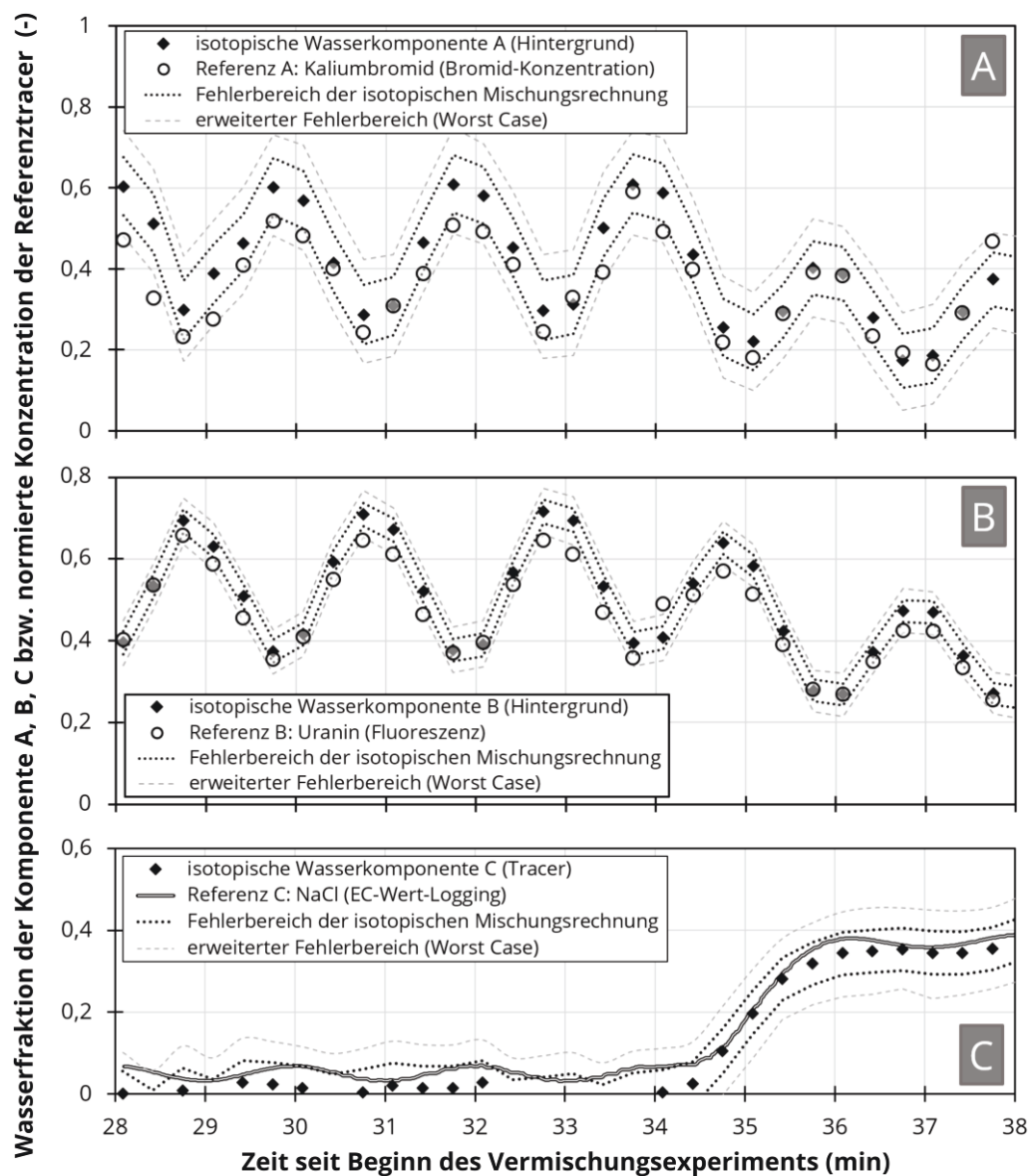


**Abbildung 8-3.** Dynamisches Vermischungsexperiment:  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Darstellung der Mischungskomponenten A, B und C sowie der während des Versuches genommenen Wasserproben inklusive der jeweiligen Unsicherheiten der Analytik. Die Ermittlung der SNRs zwischen den Mischungskomponenten ( $\rightarrow$  UK 8.2.3) erfolgt anhand der jeweiligen SNRs in  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Richtung über den Satz des Pythagoras unter (siehe Beispiel bei  $\overline{AC}$ ).

[Hinweis: Die Messungen der Isotopendaten erfolgten im Rahmen der betreuten Bachelorarbeit [HENSEL \(2017\)](#).]

### 8.2.3 Projektion der Messunsicherheiten auf die Mischungsanteile

Die im  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm gezeigten Messdaten ( $\rightarrow$  Abbildung 8-3) entstammen der identischen, bezüglich Offsets und Trends korrigierten Messsequenz. Es wird daher vereinfachend angenommen, dass lediglich zufällige Fehler zur Verringerung der Genauigkeit der Messdaten und somit auch der Mischungsanteile beitragen. Mittels Monte-Carlo-Ansatz (realisiert als R-Skript) wurde die erweiterte 3-Komponenten-Version der Gleichung 3-14 – wie hergeleitet in [PHILLIPS & GREGG \(2001\)](#) – für alle drei Anteile  $f_A$ ,  $f_B$  und  $f_C$  numerisch gelöst ( $\rightarrow$  Abbildung 8-4). Pro Datenpunkt wurden hierfür je 25000 Kombinationen der Signaturwerte für Probe und die drei Mischungswässer simuliert ( $\rightarrow$  Variation in den Grenzen der IRMS-Präzision). Die näherungsweise Lösung der Mischungsgleichungssysteme erfolgte über den Gauß-Seidel-Algorithmus (z.B. [ZEIDLER ET AL. 2003](#)).



**Abbildung 8-4.** Dynamisches Vermischungsexperiment: Gegenüberstellung der Wasserfraktionen und der normierten Konzentrationen der Referenztracer. Der „innere“ Fehlerbereich (gepunktete Linie) entspricht den 5%- und 95%-Quantilen. Der Worst-Case-Bereich basiert auf den Minimum-/Maximum-Werten (ungünstigste Kombinationen aus Signaturwerten und Fehlern). [Daten z.T. aus [HENSEL \(2017\)](#)]

Es ist auffällig, dass die Unsicherheiten für den Mischungsanteil  $f_B$  geringer sind (bei gleicher Skala) als für  $f_A$  und  $f_C$ . Dieses Phänomen wird in [PHILLIPS & GREGG \(2003\)](#) als eine von mehreren Vermischungsregeln beschrieben: Je geringer der isotopische Unterschied zwischen Mischungskomponenten ausfällt, desto „diffuser“ sind die zugehörigen Anteilsberechnungen. Die SNRs zwischen den Vermischungswässern („Länge“ der direkten Verbindungslinien als Vielfaches der Präzisionswerte; Berechnung gemäß Abbildung) betragen  $\sim 45,9$  für A-B,  $\sim 59,4$  für B-C und  $\sim 23,3$  für A-C. Das Wasser B ist somit vergleichsweise weit von A und von C „entfernt“, und der Beitrag von B ist besser abzugrenzen.

Die Gegenüberstellung der Mischungsanteile und der normierten Konzentrationen der jeweiligen Referenztracer (siehe ebenfalls Abbildung 8-4) zeigt keine Besonderheiten auf: die Datenpunkte liegen mehrheitlich innerhalb der Unsicherheiten der berechneten, isotopischen Mischungsanteile, z.T. stimmen die Anteile überein. Die Unsicherheiten der Referenztracer sind im Skalenbezug als vernachlässigbar gering einzustufen.

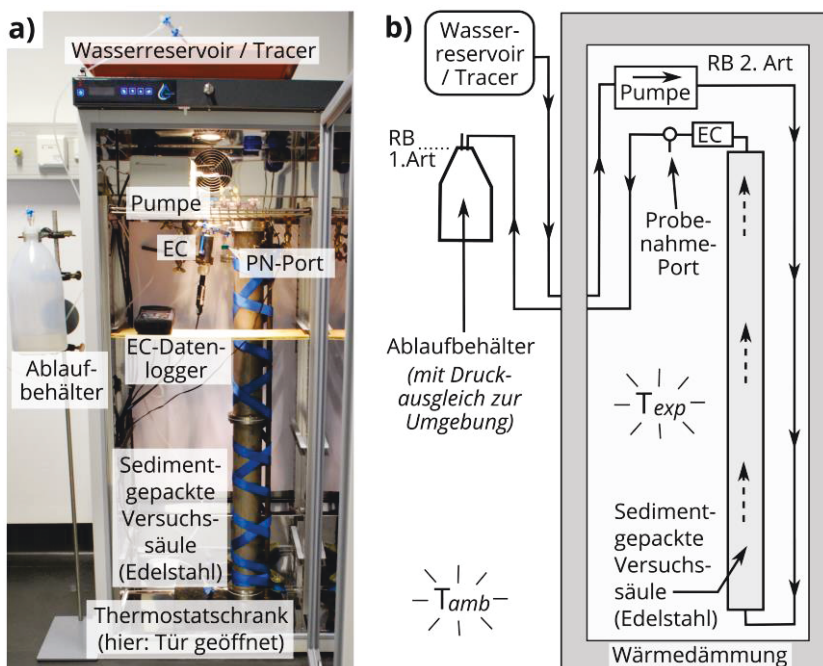
### 8.3 Thermisch-bedingte Veränderungen der Transportbedingungen (LAB7)

Dieser Abschnitt enthält Informationen aus einem Manuskript für einen Fachartikel (Titel: „*Experimental evidence for the temperature-dependence of dual-domain mass transport behaviour in porous media*“) zur geplanten Veröffentlichung bei „*Water Resources Research*“.

vollständiger Fachartikel-Entwurf inkl. Ergänzungsmaterial

#### 8.3.1 Experiment mit Regulierung der thermischen Randbedingungen

Im Rahmen von LAB7 wurden acht vergleichende 1-D-Durchströmungsexperimente (E1 bis E8) bei konstanten Experimentaltemperaturen zwischen  $3^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt ( $\rightarrow$  Setup in Abbildung 8-5, Ablauf in Tabelle 8-3).



**Abbildung 8-5.**

Versuchsschema [a) Foto, b) Schema] für das 1-D-Experiment zur Bewertung des Einflusses der Versuchstemperatur auf die Form von Durchbruchkurven am Beispiel von Tracer-Experimenten mit Kaliumbromid und Deuteriumoxid.

[aus [BINDER ET AL. \(in Revision\)](#), übersetzt; eigenes Foto vom 26.10.2018, hierbei Unterstützung durch Thomas Krause]

**Tabelle 8-3.** Chronologische Abfolge der Temperatur-regulierten 1-D-Durchströmungsversuche mit KBr ( $\sim 2,42 \text{ g L}^{-1}$ ) und Deuteriumoxid ( $^2\text{H}_2\text{O}$  99,9 at-%,  $\sim 15 \mu\text{L L}^{-1}$ ).

Test	Tracer	Temp.	EC	PN
E1	KBr	10 °C	x	x
E2	$^2\text{H}_2\text{O}$	10 °C		x
E3	KBr	30 °C	x	x
E4	$^2\text{H}_2\text{O}$	30 °C		x
E5 <sup>1</sup>	KBr	10 °C	x	
E6	KBr	20 °C	x	
E7	KBr	3 °C	x	
E8 <sup>2</sup>	KBr	10 °C	x	

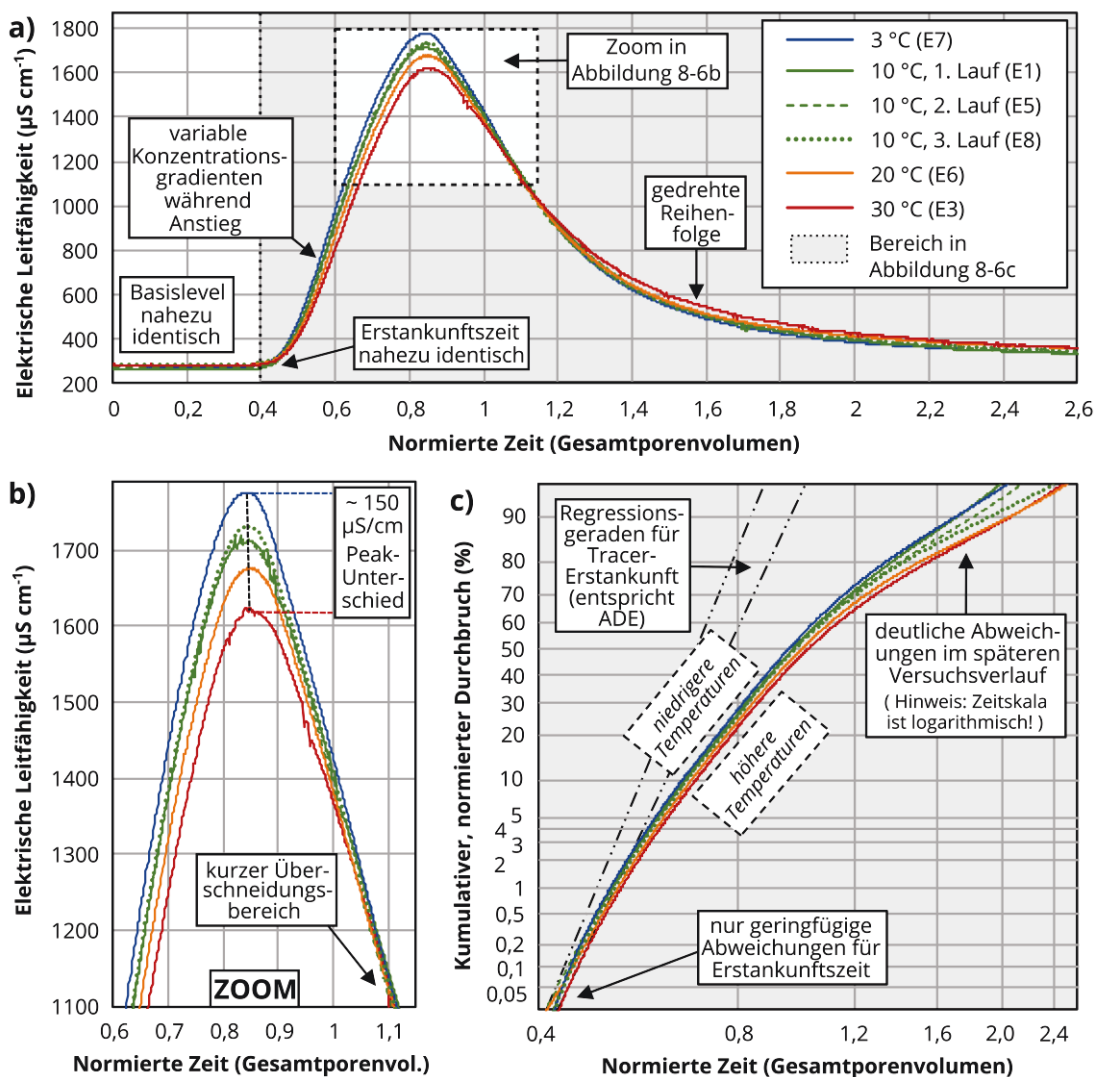
<sup>1,2</sup> erste / zweite Wiederholung von E1

EC ... Logging des EC-Wertes (alle 5 min)

PN ... diskrete Probenahme.

Im Unterschied zu den bisherigen Durchströmungsexperimenten wurde ein Setup mit einer längeren Transportstrecke ( $\sim 1 \text{ m}$ ) gewählt, um den Einfluss deutlicher hervorzuheben. Die Versuchssäule wurde mit einem weitgestuften Sand gefüllt ( $\rightarrow$  Tabelle B6-1, jedoch Neuanmischung;  $n \approx 31,9\%$ ,  $K_{10^\circ\text{C}} \approx 8 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ ). Während die Temperaturen (Versuchsvariable) systematisch variiert wurde, behielten Darcy-Geschwindigkeiten und weitere Randbedingungen jeweils ihre konstanten Werte bei.

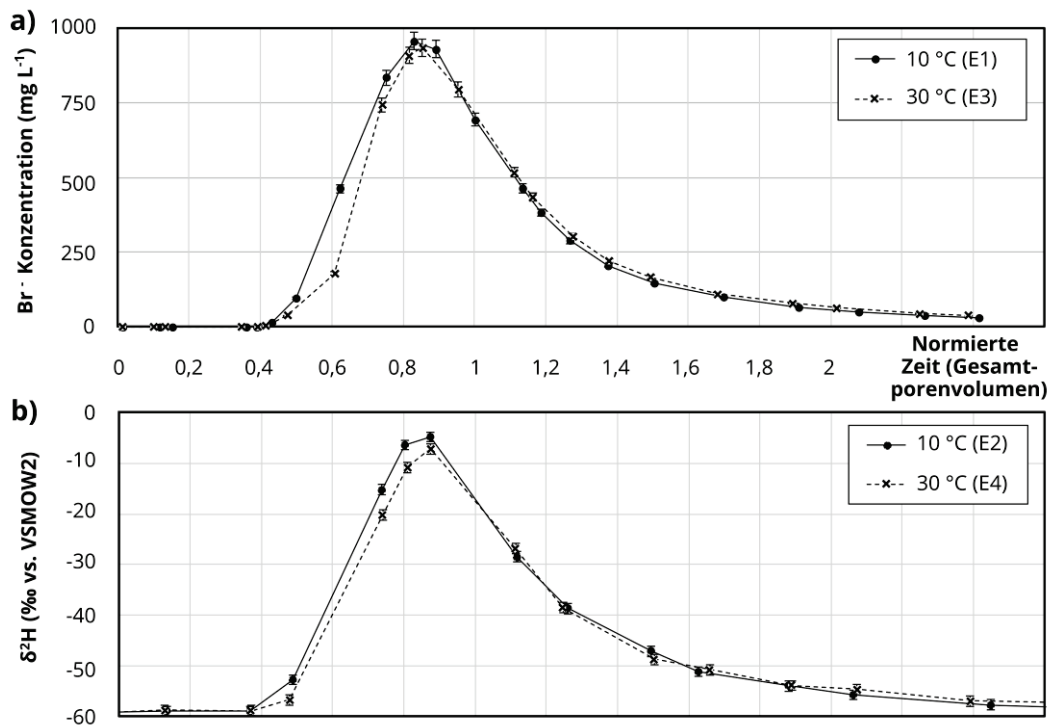
Die Ergebnisse der EC-Wert-Messungen der Versuche E1, E3, E5 bis E8 (jeweils 24 h Applikation von Kaliumbromid) sind in Abbildung 8-6 dargestellt.



**Abbildung 8-6.** Während des Durchbruches erfasste Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit in den Durchströmungsexperimenten mit 1-tägiger Kaliumbromidzugabe bei Temperaturen zwischen 3 °C und 30 °C: **a)** Vollständiger Durchbruch, **b)** Zoom auf den Peak, **c)** kumulativ-normierter Durchbruch dargestellt im Wahrscheinlichkeitsnetz [aus BINDER ET AL. (in Revision), übersetzt]



Die aufgezeichneten EC-Wert-Datensätze der vier verschiedenen Temperaturniveaus bilden einen Durchbruchkurven-Fächer (→ Abbildung 8-6a, siehe auch [BINDER ET AL., in Revision](#)): Höhere Versuchstemperaturen (z.B. rote ,30 °C'-Kurve) sind mit verringerten Peak-Werten und geringfügig verstärktem Tailing-Verhalten verbunden. Die Zeit der Erstankunft des Tracers am Säulenende sowie der Zeitpunkt des jeweiligen Maximalwertes bleiben hierbei nahezu gleich; ebenso schneiden sich die Kurven im absteigenden Ast der Durchbruchkurve ungefähr zeitgleich (→ Abbildung 8-6b). Kumulativ betrachtet, verzögert sich der Durchbruch mit steigender Temperatur (→ Abbildung 8-6c). Qualitativ bestehen ähnliche Beobachtungen für die diskreten Probenahmen (Bromid-Konzentrationen und  $\delta^2\text{H}$ -Werte → Abbildung 8-7) – die Unterschiede sind jedoch weniger deutlich ausgeprägt. Eine ausführliche Bewertung der Beobachtungen ist in [BINDER ET AL. \(in Revision\)](#) dokumentiert.



**Abbildung 8-7.** Während des Durchbruches erfasste Veränderungen der **a)** Bromidionen-Konzentration (1-tägige Zugabe von Kaliumbromid) sowie der **b)**  $\delta^2\text{H}$ -Werte (Zugabe von 99,9at-% Deuteriumoxid) bei 10 °C und 30 °C. [Grafik aus [BINDER ET AL. \(in Revision\)](#), Daten: [HAHNEWALD \(2018\)](#)]

### 8.3.2 Hintergrund der beobachteten Transportphänomene

In Kombination bilden die Modifikationen der Durchbruchkurvenform (allgemein beschrieben u.a. in [VAN GENUCHTEN & WIERENGA 1976](#)) einen qualitativen Indikator für eine Intensivierung der diffusiven Austauschprozesse zwischen den Porenraumbereichen mit steigender Versuchstemperatur. Zurückzuführen ist dies u.a. auf die temperaturabhängige Veränderung der dynamischen Viskosität  $\mu(T)$  [ $\text{M L}^{-1} \text{T}^{-1}$ ] mit

$$\mu(T)[\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}] \approx 2.394 \times 10^{-5} \times 10^{\left[\frac{248.37}{T[\text{K}] - 140}\right]} \quad (\text{nach } \text{VOSS } 1984) \quad (8-1)$$



und damit des molekularen Diffusionskoeffizienten (nach MILLER 1924) mit

$$D_m(T) = \frac{k_B \times T}{6 \times \pi \times r \times \mu(T)}; \quad (8-2)$$

$k_B$  [ $\text{L}^2 \text{M T}^{-2} \Theta^{-1}$ ] ist hierbei die Boltzmann-Konstante ( $\sim 1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ),  $\pi$  ist als Konstante [-] nach Archimedes bekannt (Kreiszahl,  $\sim 3,14159$ ) und  $r$  [L] entspricht dem mittleren Molekülradius des Tracers. Wie in BINDER ET AL. (in Revision) im Detail beschrieben, erfolgt der quantitative Bezug zwischen Experimental- und Referenzbedingungen (markiert mit „exp“ und „ref“) über die beiden Zusammenhänge

$$\frac{D_{p,\text{exp}}}{D_{p,\text{ref}}} = \frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{ref}}} \times \frac{\mu(T_{\text{ref}})}{\mu(T_{\text{exp}})} \quad (\text{nach FOGLER 2006}) \quad (8-3)$$

und

$$\frac{\omega_{\text{exp}}}{\omega_{\text{ref}}} = \left( \frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{ref}}} \times \frac{\mu(T_{\text{ref}})}{\mu(T_{\text{exp}})} \right)^f. \quad (8-4)$$

Das exponentielle  $f$  (bei Gleichung 8-4) ist notwendig, um Unterschiede zwischen Theorie und Beobachtung (z.B. infolge weiterer Einflüsse von Temperatur-bedingten Änderungen) mathematisch abbilden zu können (siehe hierzu UK 8.3.3).

### 8.3.3 Vergleich der Versuchsergebnisse mit dem Ansatz nach Arrhenius

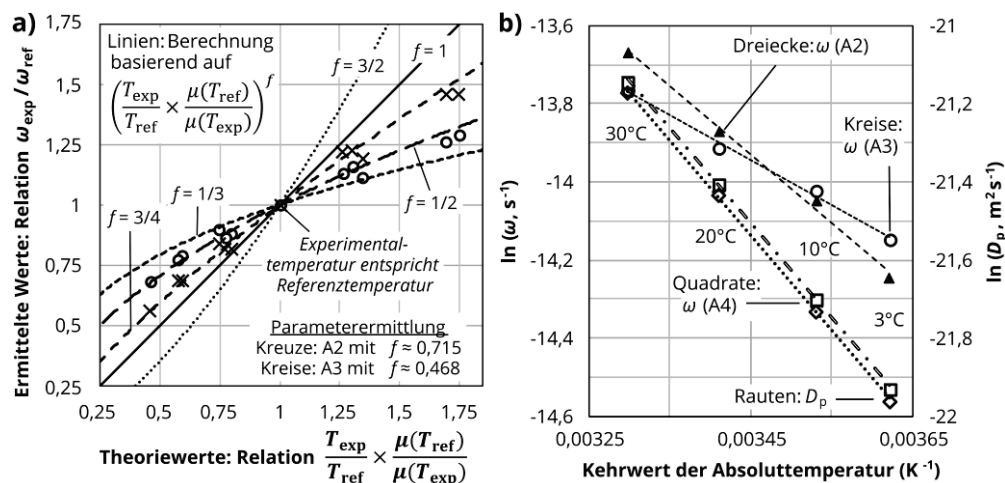
Zur Abschätzung des Einflusses der Experimentaltemperatur auf die Parameterfindung wurden die bei 3 °C, bei 10 °C (Mittelwert der 3 Durchgänge), bei 20 °C sowie bei 30 °C aufgezeichneten, EC-Wert-basierten Durchbruchkurven als Beobachtungsdatensätze für die Inversmodellierung eingesetzt. Hierfür wurde ein numerisches, 1D-Stofftransportmodell (MODFLOW / MT3D-MS) genutzt; dessen Aufbau wird in BINDER ET AL. (in Revision) ausführlich beschrieben (→ dortiges Ergänzungsmaterial). Es wurden vier Auswertungsansätze (A1 bis A4) verfolgt: Bei den Ansätzen (A1) und (A2) werden die Datensätze der Temperaturlevels jeweils separat ausgewertet, d.h. die Informationen des ,3 °C-Durchbruches wurden z.B. bei der Auswertung des ,10 °C-Durchbruches nicht berücksichtigt (usw.). In (A1) erfolgte dies unter Nutzung der ADE-Gleichung, in (A2) wurde der DDMT-Modellansatz verwendet. In den DDMT-Ansätzen (A3) und (A4) werden die Informationen aller Temperaturlevels gemeinsam berücksichtigt. Es wird angenommen, dass sowohl Porenraumverteilung ( $\beta$ ) als auch die longitudinale Dispersivität ( $\alpha_L$ ) Temperatur-unabhängig sind, also für alle Durchbruchkurven-Datensätze zugleich gelten. Während die Anpassung der Massentransferkoeffizienten durch den Optimierungsalgorithmus (→ PEST, Details zur Konfiguration im Ergänzungsmaterial BINDER ET AL., in Revision) in Ansatz (A3) unabhängig voneinander erfolgte („schwache Kopplung“), wurde dieser Freiheitsgrad in Ansatz (A4) zurückgenommen. Hier erfolgte eine „starke Kopplung“ durch Erzwingen der  $\omega$ -Verhältnisse nach Formel 8-4.  $f$  wurde hier per Definition auf „1“ gesetzt, d.h. das theoretische Temperaturverhalten des molekularen Diffusionskoeffizienten angenommen.

Die Ergebnisse der Inversmodellierung sind in Tabelle B8-1 (im Anhang) zusammengefasst. Bei allen DDMT-Ansätzen steigen die Massentransferkoeffizienten mit ansteigender Experimentaltemperatur (folgende Werte jeweils bei 3 °C und 30 °C) an: bei (A2) von  $6,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  auf bis zu  $1,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , bei (A3) von  $7,2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  auf ca.  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  sowie bei (A4) von  $4,9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  auf  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Ein Ausgleich für die ermittelten Unterschiede zwischen den Ansätzen erfolgt zum einen durch leichte Variationen für  $\beta$  und  $\alpha_L$  ( $\rightarrow$  Tabelle B8-1), zum anderen durch Unterschiede in der Anpassungsqualität ( $\rightarrow$  RMSE und  $R^2$ -Werte, ebenfalls Tabelle B8-1). Für eine ausführliche Diskussion des Verhaltens sei auch hier auf [BINDER ET AL. \(in Revision\)](#) verwiesen.

Abbildung 8-8a stellt die ermittelten Werte für  $\omega$  den jeweils theoretisch berechneten Werten (jeweils als Relation zwischen Experimental- und Referenztemperatur) gegenüber. Bei den Theoriewerten wird jeweils ein Temperaturverhalten analog dem Diffusionskoeffizienten (zurückzuführen auf die Viskositätsänderung) angenommen. Entsprechend wird A4 nicht dargestellt. Es zeigt sich eine systematische Veränderung, welche mit der in Gleichung 8-4 gezeigten Gesetzmäßigkeit näherungsweise beschrieben werden kann. Die exponentiellen Faktoren weichen jedoch mit  $f \approx 0,715$  (A2) und  $f \approx 0,468$  (A3) vom theoretisch erwarteten Optimal-Wert „1“ (nur Viskositätsveränderung) ab. Unabhängig davon folgen die ermittelten Parameter – wie aus Abbildung 8-8b (Arrhenius-Diagramm) direkt ersichtlich – den Vorgaben der Arrhenius-Gesetzmäßigkeit (Gleichung 8-5, z.B. [STUMM AND MORGAN 1981](#)) mit Rate  $k_T$  als

$$k_T = A_E \times e^{-\frac{E_A}{N_A \times k_B \times T}} \text{ bzw. umgestellt: } \ln k_T = -\frac{E_A}{N_A \times k_B} \times \frac{1}{T} + \ln A_E. \quad (8-5)$$

$E_A$  [ $\text{M L}^2 \text{T}^{-2} \text{N}^{-1}$ ] entspricht der Aktivierungsenergie.  $N_A$  ( $\sim 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) ist die Avogadro-Konstante und  $A_E$  ist ein prä-exponentieller Anpassungsfaktor.



**Abbildung 8-8.** Übersichtsdarstellung der ermittelten Massentransferkoeffizienten, jeweils extrahiert aus den Experimenten zur Bewertung des Temperatureinflusses. **a)** Vergleich zwischen theoretischen Werten (basierend auf Viskositätsänderungen) und den mit Ansatz (A2) sowie Ansatz (A3) invers ermittelten Werten, jeweils angegeben als Verhältnis des Zustandes bei Experimental- und bei Referenztemperatur. **b)** Arrhenius-Diagramm-Darstellung für die Ansätze (A2) bis (A4). Das theoretische Temperaturverhalten von  $D_p$  wird als Referenz neben  $\omega$  dargestellt. [Grafik aus [BINDER ET AL. \(in Revision\)](#), übersetzt]

Die zu Abbildung 8-8b gehörigen Parameterwerte (Aktivierungsenergien  $E_A$  sowie Prä-Exponentialfaktoren  $A_E$ ) sind in Tabelle B8-2 im Anhang hinterlegt. Mögliche Ursachen für die jeweils beobachteten Abweichungen werden im entsprechenden Fachartikel ( $\rightarrow$  [BINDER ET AL., in Revision](#)) kurz diskutiert.

#### 8.4 Bewertung / Zwischenfazit

In Kapitel 8 wurden die experimentellen Untersuchungen (Kapitel 6 und 7) in zwei Szenarien um jeweils eine Komplexitätsebene erweitert: Zum einen kam eine weitere Mischungskomponente hinzu ( $\rightarrow$  UK 8.2), zum anderen erfolgte eine Variation der Umgebungstemperatur des Versuches ( $\rightarrow$  UK 8.3). Beide Änderungen führten zu einer unmittelbaren Veränderung der Durchbruchkurven bzw. deren Fehlerbandbreiten.

Im Falle einer dritten Mischungskomponente sind Informationen zweier Isotopensysteme notwendig, um das Mischungsgleichungssystem zu lösen; die Anforderungen an einen deutlich ausgeprägten Unterschied in der isotopischen Zusammensetzung gilt entsprechend in zwei Isotopensystemen. Zudem ist es erforderlich, dass der Deuteriumexzess-Wert (Gleichung 3-11) mindestens einer Mischungskomponente von den anderen abweicht ( $\rightarrow$  Dreiecksbildung). Wie in UK 8.2.3 anhand der Mischungsrechnung gezeigt und von der Studie [PHILLIPS & GREEG \(2001\)](#) theoretisch behandelt, steigt die Unsicherheit der Mischungsrechnung mit jeder zusätzlichen Komponente. Dies projiziert sich – analog der bisherigen Erkenntnisse – entsprechend auf die Unsicherheiten der invers ermittelten Parameter. Die Möglichkeit einer gegenseitigen Prüfung auf Richtigkeit der Messwerte entfällt darüber hinaus; hierzu wäre ein weiteres Isotopensystem oder eine weitere nicht-reaktive Tracer-Komponente erforderlich. Der EC-Wert erfüllt diese Anforderung nicht.

Die Veränderung der Versuchstemperatur führte zu einer messbaren Veränderung sowohl der EC-Wert-basierten als auch der  $\delta^2\text{H}$ -basierten Durchbruchkurven – im Falle der Letztgenannten etwas weniger deutlich ausgeprägt. Dies führte zu signifikanten Unterschieden in den invers ermittelten Transportparametern. Insbesondere auf Laborskala wird daher empfohlen, die Versuchstemperatur im Rahmen der technischen Möglichkeiten konstant zu halten. Um eine Übertragbarkeit ermittelter Transport- und eventueller Reaktionsparameter auf Feldskala-Anwendungen nicht zu verkomplizieren, sollten hierbei möglichst realitätsnahe Temperaturen in Anlehnung an die jeweiligen Feldstandorte angestrebt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde – in diesem Zusammenhang – eine mittlere Versuchstemperatur von ca. 10 °C bei allen Experimenten mit Feldstandortkontext (LAB1 bis LAB5) eingehalten. Im Fall eines Feldskala-Experiments (wie z.B. die Versuche in Kapitel 7) wird der effektive Einfluss der Temperatur-basierten Veränderungen der diffusiven Komponenten auf das Gesamtdurchbruchverhalten hingegen als relativ gering bewertet. Wichtiger ist hier die Beachtung von Dichteeffekten (z.B. [MA & ZHENG 2010](#)) und von Änderungen der hydraulischen Leitfähigkeit (vergleiche Gleichung 2-3).

## 9 Abschließende Bewertung und Ausblick

### 9.1 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum Detailverständnis des Transport- und Reaktionsverhaltens von Niederschlagswässern im grundwassergesättigten porösen Medium. Der Schwerpunkt der Arbeit lag hierbei auf der experimentellen Untersuchung des Stabilisotopen- und Ionentransportes auf Labor- und kleiner Feldskala. Unterstützt wurde dies durch systematische Simulationen des konservativen Stofftransport und der auftretenden reaktiven Prozesse. Die wichtigsten Erkenntnisse seien im Folgenden in Bezugnahme auf die Kapitel wiedergegeben; für eine ausführliche Bewertung wird auf die jeweiligen Zwischenfazit (→ UK 5.6, 6.7, 7.5 und 8.4) verwiesen. Eine Zuordnung der Untersuchungen zu den Thesen kann im Anhang (→ Seiten B-1 bis B-6) eingesehen werden.

In Vorbereitung der Experimente erfolgten Datenrecherchen zu Niederschlagsmengen bzw. deren Isotopensignaturen (Kapitel 5). Es wurden Niederschlags-bezogene Informationen des Deutschen Wetterdienstes und der Internationalen Atomenergiebehörde hinsichtlich ausgewählter statistischer Merkmale (z.B. Median) ausgewertet. Hier zeigte sich eine ausgeprägte räumliche wie auch zeitliche Variabilität sowohl der Quantität als auch der Isotopie der Niederschlagswässer. Durch gezielte Kombination von Sammelstandort, Zeitraum (Optimum: Sommer- und Wintermonate) und Erfassungsmethode sollte es möglich sein, ausreichende Mengen an isotopisch geeignetem Niederschlagswasser zu realisieren, sodass dieses Wasser zumindest für Erkundungszwecke auf kleiner Skala aktiv eingesetzt werden kann. Für weitere Ausführungen speziell zur Thematik der Niederschlagswasser-Sammlung sei hier auf [TRITSCHLER ET AL. \(2019\)](#) und [TRITSCHLER \(2019\)](#) verwiesen. In Abhängigkeit der Standortgegebenheiten (z.B. bei Nicht-Vorhandensein einer schützenden Überdeckung des Grundwasserleiters) kann es vorkommen, dass Grundwassersignaturen an einem Standort sowohl räumlich als auch zeitlich variieren. Dies muss bei der Auswertung von Isotopendaten im Rahmen von Tracer- und vergleichbaren Studien beachtet werden.

In den Laborskala-Untersuchungen (Kapitel 6 und 8) wurde das Transport- und Reaktionsverhalten des Niederschlagswassers im Durchströmungs- und im Batchreaktorversuch analysiert. Die Analyse erfolgte hierbei zweigleisig für Stabilisotope und den EC-Wert.

Die Bestimmung der beiden Signaturwerte  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  basierte auf einer Quasi-Off-Site-Stabilisotopenanalytik. Mit „Off-Site“ ist hier die Realisierung der Analytik (hier: IRMS)

für einzeln erfasste Wasserproben im Nachgang der eigentlichen Experiment-Durchführung gemeint. Eine adaptive Konfiguration des Versuchssetups (z.B. Anpassen von Probenahme-Zeiten) war entsprechend nicht bzw. nur unter Zuhilfenahme sekundärer Messgrößen möglich. In weitestgehender Übereinstimmung zum bisherigen Stand der Wissenschaft konnte das de-facto konservative Verhalten der stabilen Wasserisotope bestätigt werden (sowohl für künstliche realisierte Isotopenmarkierungen als auch für natürliche Niederschlagswässer). Stabile Isotope sind äquivalent zu Tracern der klassischen Markierungstechnik (Natriumchlorid, Kaliumbromid, Uranin) bzw. in Teilen diesen auch überlegen. Zugleich zeigte sich der Einfluss des Wechselspiels zwischen isotopischer Differenz zwischen Tracer und Hintergrund einerseits und den technischen Limitationen (in Form unvermeidbarer Messunsicherheiten) andererseits. Allgemein gilt: Je deutlicher der Unterschied in der isotopischen Zusammensetzung ausfällt und je genauer die Messung erfolgt, desto eindeutiger kann die Unterscheidung zwischen den Mischungskomponenten erfolgen und desto weniger Unsicherheiten sind bei den invers ermittelten Transportparametern zu verzeichnen. Dies zeigt sich insbesondere bei dynamischen Vermischungsprozessen in Systemen mit mehr als zwei Wasserkomponenten. Hier gilt: Je mehr sich die Komponenten ähneln, desto größer ist die Unsicherheit der mathematischen Trennung.

Als sekundäre Messgröße wurde der EC-Wert eingesetzt: Dieser Summenparameter bietet sich aufgrund der normalerweise sehr geringen Salinität von Niederschlagswässern an. Der EC-Wert konnte kontinuierlich (On-Line-Messung) und direkt vor Ort erfasst werden. Sowohl die erfassten Durchbruchkurven aus den Durchströmungsversuchen als auch der Vorher-Nachher-Vergleich der EC-Werte in den 1-tägigen Batchreaktorstudien weisen jedoch auf eine signifikante Modifikation der Ionenzusammensetzung während des Kontaktes zwischen Sediment und Niederschlagswasser hin: der EC-Wert wird langsam in Richtung des Gleichgewichtszustands mit dem Sediment verschoben. Im Rahmen einer reaktiven Modellsimulation wurden Mineralreaktionen, Ionenaustausch und diffusiver Massentransfer als beitragende Prozessgruppen identifiziert. Ergänzende Informationen zu dieser Thematik können u.a. in TRITSCHLER (2019) gefunden werden.

Für sowohl Isotopen- als auch EC-Wert-basierte Versuchsdurchführungen gilt des Weiteren, dass Versuchstemperaturen stets konstant zu halten sind – dies gilt auf Feld- und auf Laborskala. Wird dies nicht sichergestellt, so können ungewollte Modifikationen der Durchbruchkurven auftreten, welche wiederum weitere Unsicherheiten in der Parameterbestimmung mit sich bringen. Diese Erkenntnis basiert auf einem Durchströmungsversuch, bei dem die Versuchstemperatur systematisch variiert wurde.

Kapitel 7 widmete sich der Beurteilung des Verhaltens auf kleiner Feldskala. Hierzu wurden insgesamt drei Push-Drift-Pull-Experimente mit Isotopenmarkierung geplant und durchgeführt; einer davon unter Verwendung von Neuschnee-Schmelzwasser. Bezüglich des Transportverhaltens können die oben beschriebenen Erkenntnisse zu den Laborskala-Versuchen nahezu 1:1 übernommen werden. Insbesondere die Aussagen zur



Bedeutung des Einflusses des isotopischen Signal-Rausch-Verhältnisses auf die Form und Qualität der Durchbruchskurven werden durch diese Versuche bestätigt.

## 9.2 Schlussfolgerungen für den aktiven Einsatz von Niederschlagswässern als Tracer

Zu Beginn dieser Arbeit wurden in Abschnitt 1.2 eine Reihe von Forschungsfragen im Zusammenhang mit dem DFG-geförderten Projekt „Regen als Grundwassertracer“ aufgestellt. Hintergrund dieser Fragen war die Zielsetzung, natürliche Niederschlagswässer bezüglich ihrer Eignung als aktive Grundwassertracer zu bewerten. Unter Einbeziehung aller im Rahmen dieser Dissertationsschrift realisierten Untersuchungen (s.o.) sowie unter Berücksichtigung des aktuellen Standes der Wissenschaft und Technik auf diesem Gebiet (inkl. Dissertation [TRITSCHLER 2019](#)) ergibt sich die folgende Quintessenz:

- ◆ Die Nutzung von Niederschlagswässern als aktive Grundwassertracer ist prinzipiell möglich. Niederschlagswässer bieten infolge ihrer Entstehung und damit verbundener physikalisch-chemischer Eigenschaften gleich drei Messgrößen zu ihrer Nachverfolgung an:  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  und EC. Voraussetzung einer effizienten Nutzung ist jedoch, dass insbesondere Sammelzeitraum und -ort passend zu den Anforderungen des zu untersuchenden Grundwasserleitersystems gewählt werden.
- ◆ Die Isotopen-Komponenten des Niederschlagswassers können als nahezu inerte Tracer verstanden werden und liefern i.d.R. kongruente Durchbruchskurven. Infolge der beschränkten Unterschiede in der isotopischen Zusammensetzung werden jedoch vergleichsweise große, z.T. technisch nicht realisierbare Injektionswasservolumina benötigt, um ausreichenden Auslenkungen am Messpunkt sicherzustellen. Zumindest für Laborskala- als auch für Feldskala-Experimente im Meterbereich kann dennoch eine direkte Empfehlung zur Nutzung ausgesprochen werden.
- ◆ Von einer Nutzung unkorrigierter EC-Wert-Datensätze als alleinige Tracer-Komponente wird im speziellen Fall der Niederschlagswässer jedoch ausdrücklich abgeraten. Grund sind die stattfindenden reaktiven Prozesse, welche den EC-Wert signifikant modifizieren können. Dies gilt für Laborskala- und Feldskala-Anwendungen. Vielmehr wird empfohlen, EC als qualitativen Indikator für den Durchbruch zu verwenden, um die Planung der Probenahmen für die Stabilisotopenanalytik adaptiv zu optimieren.
- ◆ Neben der beschriebenen Nutzung der stofflich-isotopischen Tracer-Signale besteht des Weiteren die Möglichkeit, die Temperatur des Injektionswassers gezielt zu verändern und als weitere quasi-reaktive Tracer-Komponente zu verwenden (siehe z.B. [TRITSCHLER 2019](#)). Das prinzipielle Vorgehen ist bei vergleichbaren Versuchskonfigurationen mit Injektionen ausreichend großer Wasservolumina ebenfalls anwendbar und z.T. gängige Methodik zur Beschreibung des Untergrundes. Vor dem Hintergrund der beobachteten Temperatur-bedingten Veränderungen (insbesondere des EC-Wertes) wird speziell im Fall des „Niederschlagswasser“-Tracers von der Nutzung dieser Methodik abgeraten.

Die Verwendung von Niederschlagswässern als aktiv eingesetzte semi-künstliche Grundwassertracer reiht sich somit in eine lange Reihe von Substanzen und Eigenschaften ein, welche den Anforderungen an einen idealen Tracer zwar sehr nahekommen, das Ziel aber nicht vollständig erreichen. Insbesondere das reaktive Verhalten der Niederschlagswässer schwächt letztlich deren Potential bezüglich der Nutzung als aktive Grundwassertracer. Insofern eine Angleichung der chemischen Zusammensetzung des Niederschlagswassers an das jeweilige Grundwasser realisiert werden kann (z.B. durch künstliche Beimischung von Salzen etc.), so könnten die Isotopenkomponenten des Niederschlagswassers isoliert und störungsfrei genutzt werden. Unabhängig davon muss gewährleistet sein, dass der gesammelte Niederschlag den rechtlich-technischen Anforderungen an eine Injektion in den Grundwasserleiter genügt, d.h. die Freiheit von jeglichen schädlichen Stoffen ist sicherzustellen. Mögliche Maßnahmen für eine eventuell notwendige Reinigung können z.B. dem DWA-Merkblatt M-153 ([DWA 2007](#)) entnommen werden.

### 9.3 Ausblick / Empfehlungen für die künftige Forschung

Basierend auf den Erkenntnissen der Labor- und Feldskala-Untersuchungen dieser Arbeit konnten die gestellten Forschungsfragen in weiten Teilen beantwortet werden (→ UK 9.1 und 9.2). Während der Bearbeitung haben sich wiederum eine Reihe neuer Forschungsfragen ergeben, denen sich künftig zum Zwecke der weiteren Wissensmehrung auf dem Gebiet der Niederschlagswasser-Migration verstärkt gewidmet werden könnte. Diese sind nachfolgend gelistet (inklusive Empfehlungen zur jeweiligen Durchführung):

- ♦ Mit welchen (zusätzlichen) Unsicherheiten ist die Nachverfolgung der Isotopenkomponenten im realen Feldversuch unter komplexeren Versuchsbedingungen als bisher (z.B. heterogener Untergrundaufbau) verbunden? Unter Berücksichtigung der Wassermengenabschätzungen wird empfohlen, vergleichende experimentelle Untersuchungen nach den Injektionstestprinzip (mit Driftphase → UK 7.4) mit variablen initialen Auslenkungen zu realisieren und punktuelle Probenahmen nach definierten Fließstrecken durchzuführen (ca. Abdeckung der Meter- bis Dekameter-Skala).
- ♦ Mit welchen realen Unsicherheiten sind Isotopen-Mischungsrechnungen und darauf aufbauende Inversmodellierungen verbunden, wenn die Grundregel  $N_w \leq N_l + 1$  (→ UK 3.2.3) verletzt wird – zum Beispiel in  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Systemen mit 4 oder mehr Mischungskomponenten? Es wird eine Kombination aus theoretischen Berechnungen (z.B. über einen Monte-Carlo-Ansatzes zur Simulation einer Vielzahl an Mischungsszenarien mit variablen Proben- und Mischungskomponenten-Signaturen) und experimentellen Verifizierungen empfohlen.
- ♦ Verhalten sich die  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen bei signifikant längeren Kontaktzeiten mit natürlichen Sedimenten ebenfalls stabil – analog der Ergebnisse der 24h-Stabili-

tätstests? Bei entsprechenden Langzeitversuchen z.B. im Batchreaktor (Skala: mehrere Wochen bis mehrere Monate) ist darauf zu achten, dass der Kontakt mit atmosphärischem Wasser- und Sauerstoff auf ein absolutes Minimum zu reduzieren ist.

- ◆ In welchem Maße wird das Transportverhalten der Isotopenkomponenten im physikalisch-chemisch heterogenen Medium infolge der beobachteten reaktiven Prozesse beeinflusst? Zur Beantwortung wäre es u.a. notwendig, eine Rückkopplung des reaktiven Stofftransports auf die Strömungssimulation mit zu berücksichtigen.
- ◆ Wie verhält sich der EC-Wert für variable Kombinationen aus Sedimenten, Grundwässern und alternativen Injektionswässern (z.B. Flusswasser)? Hierzu wird die Durchführung einer noch breiter angelegten, systematischen Modellstudie auf variablen Skalen (0-D-Batch- bis 3-D-Feldskala-Simulationen) empfohlen. Deren Ergebnisse sind wiederum durch geeignete Laborversuche zu verifizieren. Ein besseres Verständnis in diesem Bereich wäre von großem Nutzen für die hydrochemische Beurteilung von Wasserinjektionsszenarien verschiedenster Art (z.B. im MAR-Kontext).
- ◆ Besteht in diesem Kontext die Möglichkeit, die EC-Wert-Modifikationen mittels einer vereinfachten Proxy-Prozess-Betrachtung mit ausreichender Genauigkeit abzubilden (anstatt mittels einer vollwertigen hydrochemischen Simulation)? Hier bestünde der Zugewinn in einer erheblichen Verringerung der Rechentechnik-Anforderungen.
- ◆ Wie verhält sich der Transport der verschiedenen Komponenten des Niederschlagswassers im variabel gesättigten porösen Medium? Zur Beantwortung dieser Frage wird eine Kombination aus Modellsimulationen unter Berücksichtigung der Richards-Gleichung (z.B. mit HYDRUS oder OPENGEO SYS) und Versickerungsexperimenten (mit möglichst definierten Sättigungsgraden) empfohlen. Erkenntnisse würden zum weiteren Verständnis der natürlichen Grundwasserneubildung beitragen.
- ◆ Führt eine anderweitige, nicht Temperaturschwankungs-bedingte Veränderung der Eigenschaften des Transportmediums Wasser (z.B. Oberflächenspannung, Viskosität) ebenfalls zu einer prognostizierbaren Veränderung des Durchbruchverhaltens von Tracern? Wie verhält es sich bei Szenarien, in welchen signifikante Unterschiede in diesen Eigenschaften zwischen Eingabewasser und originärem Porenwasser bestehen? Forschungen zu dieser Thematik würden dem allgemeinen Verständnis der Transportprozesse insbesondere in doppeltporösen Medien zugutekommen.

Unabhängig von der eigentlichen Thematik der Nutzung von Niederschlagswässern als Tracer sei abschließend nochmals auf die bereits in UK 5.6 erwähnte langfristige Notwendigkeit der Etablierung eines international vereinheitlichten, offiziellen Verfahrens zur Probenahme und zum Berichtswesen für Stabilisotopenanalytik im Grundwasserbezug (z.B. analog den GNIP- und GNIR-Systemen) hingewiesen.



# Referenzliste / Literaturverzeichnis

- ABBOTT, M.D., LINI, A., BIERMAN, P.R., **2000**.  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  and  $^3\text{H}$  measurements constrain groundwater recharge patterns in an upland fractured bedrock aquifer, Vermont, USA. *J. Hydrol.* 228: 101-112.
- ADOMAKO, D., GIBRILLA, A., MALOSZEWSKI, P., GANYAGLO, S.Y., RAI, S.P., **2015**. Tracing stable isotopes ( $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) from meteoric water to groundwater in the Densu River basin of Ghana. *Environ. Monit. Assess.* 187: 264.
- ADOMAKO, D., MALOSZEWSKI, P., STUMPP, C., OSAE, S., AKITI, T.T., **2010**. Estimating groundwater recharge from water isotope ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) depth profiles in the Densu River basin, Ghana. *Hydrolog. Sci. J.* 55(8): 1405-1416.
- AGGARWAL, P.K., GAT, J.R., FROELICH, K.F., **2005**. *Isotopes in the Water Cycle. Past, Present and Future of a Developing Science*. Springer Netherlands: Dordrecht, Niederlande; 382 S.
- AHLUWALIA, R.S., RAI, S.P., JAIN, S.K., KUMAR, B., DOBHAI, D.P., **2013**. Assessment of snowmelt runoff modelling and isotope analysis: a case study from the western Himalaya, India. *Ann. Glaciol.* 54(62): 299-304.
- AKRAM, H., KALWA, F.-F., NDIEMA, L., **2015**. *Tracing of Infiltration Waters Using Conductometry & Stable Isotope Analysis. Studienprojekt*. Technische Universität Dresden: Dresden, Deutschland; 41 S.
- ALBERTZ, J., **2009**. *Einführung in die Fernerkundung. Grundlagen der Interpretation von Luft- und Satellitenbildern, 4. Auflage*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft: Darmstadt; 254 S.
- ALBILIA, **2008**. *GGUN-FL24 Fluorometer – Users Manual*. Albilia: Neuchâtel, Schweiz; 27 S.
- ALLISON, G.B., HUGHES, M.W., **1983**. The use of natural tracers as indicators of soil-water movement in a temperate semi-arid region. *J. Hydrol.* 60: 157-173.
- AMC, **2003**. *Terminology - the key to understanding analytical science. Part 1: Accuracy, precision and uncertainty*. Analytical Methods Committee 13, Online verfügbar: [www.rsc.org/images/terminology-part-1-technical-brief-13\\_tcm18-214863.pdf](http://www.rsc.org/images/terminology-part-1-technical-brief-13_tcm18-214863.pdf), letzter Zugriff am 06.02.2020.
- ANDERSON, M.P., **2005**. Heat as a Ground Water Tracer. *Groundwater* 43(6): 951-968.
- APPELO, C.A.J., POSTMA, D., **2010**. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd ed. CRC Press: Boca Raton, FL, USA; 649 S.
- ARAGUAS-ARAGUAS, L., FROELICH, K., ROZANSKI, K., **2000**. Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrol. Process.* 14: 1341-1355.
- BAKKER, M., POST, V., LANGEVIN, C.D., HUGHES, J.D., WHITE, J.T., STARN, J.J., FIENEN, M.N., **2016**. Scripting MODFLOW model development using Python and FloPy. *Groundwater* 54(5): 733-739.
- BALKE, K.-D., BEIMS, U., HEERS, F.W., HÖLTING, B., HOMRIGHAUSEN, R., MATTHEB, G., KIRSCH, R., **2000**. *Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 4. Grundwassererschließung: Grundlagen, Brunnenbau, Grundwasserschutz, Wasserrecht*. Schweizerbart Science Publishers: Stuttgart, Deutschland; 740 S.
- BARNES, C.J., ALLISON, G.B., **1988**. Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *J. Hydrol.* 100: 143-176.
- BARTH, S.R., **2000**. Stable isotope geochemistry of sediment-hosted groundwater from a Late Paleozoic–Early Mesozoic section in central Europe. *J. Hydrol.* 235: 72-87.
- BEAR, J., **1972**. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier Publishing Company: New York, USA; 764 S.
- BEAR, J., VERRUIJT, A., **1987**. *Modeling Groundwater Flow and Pollution - Theory and Applications of Transport in Porous Media*. D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, Die Niederlande; 414 S.
- BECKER, M.W., COPLEN, T.B., **2001**. Technical Note: Use of deuterated water as a conservative artificial groundwater tracer. *Hydrogeol. J.* 9: 512-516.
- BECKER, M.W., SHAPIRO, A.M., **2000**. Tracer transport in fractured crystalline rock: Evidence of nondiffusive breakthrough tailing. *Water Resour. Res.* 36(7): 1677-1686.
- BEDEKAR, V., MORWAY, E.D., LANGEVIN, C.D., TONKIN, M., **2016**. *MT3D-USGS version 1: A U.S. Geological Survey release of MT3DMS updated with new and expanded transport capabilities for use with MODFLOW: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A53*. U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA; 69 S.
- BEIMS, U., **1980**. *EDV-gestützte Brunnenberechnung in der DDR. Dissertation B*. TU Dresden, Sektion Wasserwesen: Dresden, Deutschland; 194 S.
- BEN-HAIM, S., ELL, P., **2009**. 18F-FDG PET and PET/CT in the evaluation of cancer treatment response. *J. Nucl. Med.* 50(1): 88-99.
- BEYER, M., GAJ, M., HAMUTOKO, J.T., KOENIGER, P., WANKE, H., HIMMELSBACH, T., **2015**. Estimation of groundwater recharge via deuterium labelling in the semi-arid Cuvelai-Etoshia Basin, Namibia. *Isotopes Environ. Health Stud.* 51(4): 533-552.
- BGR, **2013**. *Mittlere jährliche Grundwasserneubildung (1961-1990) von Deutschland, 1:1.000.000 (GWN1000)*. Bundesgesellschaft für Geowissenschaften und Rohstoffe: Hannover, Deutschland; Kartenmaterial zum Projektstand 31.12.2013, online verfügbar: [www.bgr.bund.de/DE/Themen/Wasser/grundwasser\\_node.html](http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Wasser/grundwasser_node.html), letzter Zugriff am 06.02.2020.
- BGR, **2016**. *Ad-Hoc-AG Hydrogeologie: Regionale Hydrogeologie von Deutschland - Die Grundwasserleiter: Verbreitung, Gesteine, Lagerungsverhältnisse, Schutz und Bedeutung. - Geologisches Jahrbuch Reihe A 163*. Schweizerbart Science Publishers: Stuttgart, Deutschland; 456 S.
- BGR, **2019**. *BGR-GeoViewer*. Bundesgesellschaft für Geowissenschaften und Rohstoffe: Hannover, Deutschland; online verfügbar: [geoviewer.bgr.de](http://geoviewer.bgr.de), letzter Zugriff am 06.20.2020.
- BGR, SGD, **2016**. *Schutzpotenzial der Grundwasserüberdeckung*. Bundesgesellschaft für Geowissenschaften und Rohstoffe: Hannover, Deutschland; online verfügbar: [www.bgr.bund.de/DE/Themen/Wasser/grundwasser\\_node.html](http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Wasser/grundwasser_node.html), letzter Zugriff am 25.01.2020.
- BINDER, M., **2013**. *Einfluss des hydraulisch gering wirksamen Porenvolumens auf den reaktiven Stofftransport in einem Grundwasserleiter des Berliner Urstromtales*. Diplomarbeit. Technische Universität Dresden: Dresden, Deutschland; 180 S.
- BINDER, M., BURGHARDT, D., ENGELMANN, C., TRITSCHLER, T., SIMON, E., PROMMER, H., DIETRICH, P., LIEDL, R., HÄNDEL, F., **2019b**. Suitability of collected precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers. *J. Hydrol.* 577: Artikel 123982.
- BINDER, M., KLOTZSCH, S., HÄNDEL, F., **2016**. *Abschlussbericht für den Feldversuch in Zeitz im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojektes KOPOXI und des AIF-Projektes Transportmodellierung*. Technische Universität Dresden, Institut für Grundwasserwirtschaft: Dresden, Deutschland; 31 S. (interner Bericht)
- BINDER, M., KLOTZSCH, S., HÄNDEL, F., BURGHARDT, D., LAUDEL, G., DIETRICH, P., LIEDL, R., **2016**. *Durchführung eines Einbohrloch-Markierungsversuches mit Deuteriumoxid und Uranin*. In: Tagungsband der 25. Tagung der Fachsektion Hydrogeologie in der DGGV 2016, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 13. -17. April 2016; 296 S.



- BINDER, M., HAHNEWALD, A., HÄNDEL, F., BURGHARDT, D., ENGELMANN, C., PROMMER, H., STOCK, P., TRITSCHLER, F., LIEDL, R., WALTHER, M., **in Revision**. Experimental evidence for the temperature dependence of dual-domain mass transport behavior in porous media. *Water Resour. Res.*
- BINDER, M., TRITSCHLER, F., BURGHARDT, D., KLOTZSCH, S., DIETRICH, P., LIEDL, R., HÄNDEL, F., **2019A**. Technical Note: Application of snow-melt as an active and inexpensive dual isotope groundwater tracer. *Hydrogeol. J.* 27(1): 423-433.
- BLASCH, K.W., BRYSON, J.R., **2007**. Distinguishing Sources of Ground Water Recharge by Using  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . *Ground Water* 45(3): 294-308.
- BOPP, S., FISCHER, A., GÖDEKE, S., RICHNOW, H.H., RUSSOLD, S., SCHIRMER, M., SCHIRMER, K., VIETH, A., **2004**. RETZINA (REFERENZTestfeld Zeit zur Implementierung des Natural-Attenuation Ansatzes). Teilprojekt 2. Bericht Projekt RETZINA Förderkennzeichen 02WT0041. Leipzig, Deutschland; 154 S.
- BORONINA, A., BALDERER, W., RENARD, PH., STICHLER, W., **2005**. Study of stable isotopes in the Kouris catchment (Cyprus) for the description of the regional groundwater flow. *J. Hydrol.* 308: 214-226.
- BOVING, T.B., CHOUDRI, B.S., CADY, P., CORDING, A., PATIL, K., REDDY, V., **2014**. Hydraulic and Hydrogeochemical Characteristics of a River-bank Filtration Site in Rural India. *Water Environ. Res.* 86: 636-648.
- BRADY, N.C., WEIL, R.R., **2002**. *The Nature and Properties of Soils*, 13th ed. Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA; 960 S.
- BRAND, W.A., COPLEN, T.B., VOGL, J., ROSNER, M., PROHASKA, T., **2014**. Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis. De Gruyter: Berlin, Deutschland; 43 S.
- BRAND, W. A., GEILMANN, H., CROSSON, E.R., RELLA, C.W., **2009**. Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on  $^2\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$  of pure water samples and alcohol/water mixtures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23:1879-1884.
- BROOKS, R., BARNARD, J., COULOMBE, H., McDONNELL, J.J., **2010**. Ecohydrologic separation of water between trees and streams in a Mediterranean climate. *Nature Geosci.* 3: 100-104.
- BROWN, G.O., **2002**. Henry Darcy and the making of a law. *Water Resour. Res.* 38(7): Artikel 1106.
- BRUGGEMAN, G.A., **1999**. *Analytical Solutions of Geohydrological Problems*. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, Die Niederlande; 959 S.
- BRUNEL, J.P., WALKER, G.R., WALKER, C.D., DIGHTON, J.C., KENNETT-SMITH, A., **1990**. Using stable isotopes of water to trace plant water uptake. In: *Stable Isotopes in Plant Nutrition. Soil Fertility and Environmental Studies*. Pro. Int. Conf., IAEA, Vienna, 1.- 5. October 1990. IAEA: , Wien, Österreich, S. 543-551.
- BRUNNENBAU WILSCHDORF GMBH, **2016**. *Messstellenausbau 6 & 7 Pirna*. Dürnröhrsdorf-Dittersbach, Deutschland; Pläne, unveröffentlicht.
- BURNETT, R.D., FRIND, E.O., **1987**. Simulation of contaminant transport in three dimensions: 2. Dimensionality effects. *Water Resour. Res.* 23(4): 695-705.
- BUSCH K.-F., LUCKNER L., TIEMER K., **1993**. *Geohydraulik*, 3. Auflage. Lehrbuch der Hydrogeologie Band 3. Gebrüder Borntraeger: Berlin, Stuttgart, Deutschland; 497 S.
- CARRERA, J., SÁNCHEZ-VILA, X., BENET, I., MEDINA, A., GALARZA, G., GUIMERA, J., **1998**. On matrix diffusion: formulations, solution methods and qualitative effects. *Hydrogeol. J.* 6(1): 178-190.
- CARTER, J.F., BARWICK, V.J. (EDS), **2011**. *Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry*. The Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry (FIRMS) Network; 48 S.
- CHEN, J.-S., CHEN, C.-S., GAU, H.-S., LIU, C.-W., **1999**. A two-well method to evaluate transverse dispersivity for tracer tests in a radially convergent flow field. *J. Hydrol.* 223(3-4): 175-197.
- CLARK, I.D., FRITZ, P., **1997**. *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press/Lewis Publishers: Boca Raton, FL, USA; 328 S.
- COOK, P.G., O'GRADY, A.P., **2006**. Determining soil and ground water use of vegetation from heat pulse, water potential and stable isotope data. *Oecologia* 148: 97-107.
- COPLEN, T.B., HOPPLE, J.A., BÖHLKE, J.K., PEISER, H.S., RIEDER, S.E., KROUSE, H.R., ROSMAN, K.J.R., DING, T., VOCKE JR., R.D., RÉVÉSZ, K.M., LAMBERTY, A., TAYLOR, P., DE BIÈVRE, P., **2002**. *Compilation of Minimum and Maximum Isotope Ratios of Selected Elements in Naturally Occurring Terrestrial Materials and Reagents*. Water Resources Investigation Report 01-4222. U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA; 110 S.
- COPLEN, T.B., SHRESTHA, Y., **2016**. Isotope-abundance variations and atomic weights of selected elements. *Pure Appl. Chem.* 88(12): 1203-1224.
- CRAIG, H., **1961**. Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. *Science* 133: 1833-1834.
- CRAIG, H., GORDON, L.I., **1965**. Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Tongiorgi, E. (Ed). *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, S. 9-130. Laboratorio di Geologia Nucleare: Pisa, Italien; 122 S.
- DAGAN, G., **1990**. Transport in heterogeneous porous formations: Spatial moments, ergodicity, and effective dispersion. *Water Resour. Res.* 26(6): 1281-1290.
- DANSGAARD, W., **1964**. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16(4): 436-468.
- DATTA, P.S., DEB, D.L., TYAGI, S.K., **1996**. Stable isotope ( $^{18}\text{O}$ ) investigations on the processes controlling fluoride contamination of groundwater. *J. Contam. Hydrol.* 24: 82-96.
- DAVIS, S.N., THOMPSON, G.M., BENTLEY, H.W., STILES, G., **1980**. Ground-Water Tracers - A Short Review. *Groundwater* 18(1): 14-23.
- DAVISSON, M.L., CRISS R.E., **1993**. Stable isotope imaging of a dynamic groundwater system in the southwestern Sacramento Valley, California, USA. *J. Hydrol.* 144: 213-246.
- DAWSON, T.E., PATE, J.S., **1996**. Seasonal water uptake and movement in root systems of Australian phraeatophytic plants of dimorphic root morphology: a stable isotope investigation. *Oecologia* 107: 13-20.
- DEGENHARDT, D., **2020**. *Persönliches Interview am 10.01.2020 am Institut für Grundwasserwirtschaft*. TU Dresden: Dresden, Deutschland.
- DE GROOT, P.A., **2004**. *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques - Volume I*. Elsevier B.V., Amsterdam, Die Niederlande; 1258 S.
- DELGADO, J.M.P.Q., **2006**. A critical review of dispersion in packed beds. *Heat Mass Transfer* 42: 279-310.
- DE SMEDT, F., WIERENGA, P.J., **1979**. Mass transfer in porous media with immobile water. *J. Hydrol.* 41(1-2): 59-67.
- DIERSCH, H.G., **2014**. *FEFLOW - Finite element modeling of flow, mass and heat transport in porous and fractured media*. Springer, Berlin/Heidelberg, Deutschland; 996 S.
- DIETZE, M., DIETRICH, P., **2012**. Evaluation of vertical variations in hydraulic conductivity in unconsolidated sediments. *Groundwater* 50(3): 450-456.
- DILLON P., PAGE, D., DANDY, G., LEONARD, R., TJANDRAATMADJA, G., VANDERZALM, J., ROUSE, K., BARRY, K., GONZALEZ, D., MYERS, B., **2014**. *Managed Aquifer Recharge Stormwater Use Options: Summary of Research Findings. Technical Report 14/13*. Goyder Institute for Water Research: Adelaide, Australien; 42 S.
- DIN 18126:1996-11, **1996**. *Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Dichte nichtbindiger Böden bei lockerster und dichtester Lagerung*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 10 S.
- DIN 18128:2002-12, **2002**. *Baugrund - Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung des Glühverlustes*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 6 S.
- DIN 18129:2011-07, **2011**. *Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Kalkgehaltsbestimmung*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 11 S.
- DIN 19529:2015-12, **2015**. *Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 27 S.
- DIN 38404-6:1984-05, **1984**. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Bestimmung der Redox-Spannung (C 6)*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 8 S.
- DIN 4049-3:1994-10, **1994**. *Hydrologie - Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrologie*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 80 S.
- DIN 15401:2016-11, **2016**. *Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) - Begriffe*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 44 S.
- DIN EN 15933:2012-11, **2012**. *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden - Bestimmung des pH-Werts; Deutsche Fassung EN 15933: 2012*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 12 S.

- DIN EN 27888:1993-11, **1993**. *Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888:1985); Deutsche Fassung EN 27888:1993*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 16 S.
- DIN EN ISO 10304-1:2009-07, **2009**. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:2009*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 24 S.
- DIN EN ISO 10523:2012-04, **2012**. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Werts (ISO 10523:2008); Deutsche Fassung EN ISO 10523: 2012*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 29 S.
- DIN EN ISO 17892-1:2015-03, **2015**. *Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Laborversuche an Bodenproben - Teil 1: Bestimmung des Wassergehalts (ISO 17892-1:2014); Deutsche Fassung EN ISO 17892-1:2014*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 16 S.
- DIN EN ISO 17892-3:2016-07, **2016**. *Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Laborversuche an Bodenproben - Teil 3: Bestimmung der Korndichte (ISO 17892-3:2015, Korrektur- Fassung 2015-12-15); Deutsche Fassung EN ISO 17892-3:2015*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 21 S.
- DIN EN ISO 17892-4:2017-04, **2017**. *Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Laborversuche an Bodenproben - Teil 4: Bestimmung der Korngrößenverteilung (ISO 17892-4:2016); Deutsche Fassung EN ISO 17892-4:2016*. Deutsches Institut für Normung: Berlin, Deutschland; 44 S.
- DOHERTY, J., **2015**. *Calibration and Uncertainty Analysis for Complex Environmental Models*. Watermark Numerical Computing: Brisbane, Australia; 226 S.
- DOHERTY, J., **2018**. PEST Model-Independent Parameter Estimation User Manual Part I: PEST, SENSAN and Global Optimisers, 7th edition. Online verfügbar: [www.pesthomepage.org/getfiles.php?file=newpestman1.pdf](http://www.pesthomepage.org/getfiles.php?file=newpestman1.pdf), letzter Zugriff am 02.02.2020.
- DOHERTY, J.E., HUNT, R.J., **2010**. *Approaches to highly parameterized inversion - A guide to using PEST for groundwater-model calibration. Report 2010-5169*. US Geological Survey: Reston/VA, USA; 70 S.
- DUNN, P.J.H., CARTER, J.F. (EDS), **2018**. *Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry, 2nd Edition*. The Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry (FIRMS) Network; 94 S.
- DVGW, **2005**. *Technische Regel - Arbeitsblatt W 109: Planung, Durchführung und Auswertung von Markierungsversuchen bei der Wassergewinnung*. DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V.: Bonn, Deutschland; 22 S.
- DVWK 128-1992, **1992**. *Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft, Heft 128*. Parey: Hamburg, Deutschland; 36 S.
- DVWK 245-1997, **1997**. *Tiefenorientierte Probennahme aus Grundwassermessstellen, Merkblatt 245*. Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser: Bonn, Deutschland; 16 S.
- DWA, **2007**. *Merkblatt DWA-M 153 - Handlungsempfehlungen zum Umgang mit Regenwasser*. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.: Hennef, Deutschland; 41 S.
- DWD, **2019**. *CDC/Climate-Data-Center*. Deutscher Wetterdienst: Offenbach, Deutschland; online verfügbar: [www.dwd.de/DE/klimaumwelt/cdc/cdc\\_node.html](http://www.dwd.de/DE/klimaumwelt/cdc/cdc_node.html), letzter Zugriff am 06.02.2020.
- EARMAN, S., CAMPBELL, A.R., PHILLIPS, F.M., NEWMAN, B.D., **2006**. Isotopic exchange between snow and atmospheric water vapor: estimation of the snowmelt component of groundwater recharge in the south-western United States. *J. Geophys. Res.* 111: D09302.
- EISSA, M., ALI, M., ZAGHLOOL, E., STASH, O.S., **2019**. Hydrochemical and stable isotopes indicators for detecting sources of groundwater contamination close to Bahr El-Baqar drain, eastern Nile Delta, Egypt. *Water Sci.* 33(1): 54-64.
- ETCHEVERRY, D., VENNEMANN, T., **2009**. *Isotope im Grundwasser. Methoden zur Anwendung in der hydrogeologischen Praxis. Umwelt-Wissen Nr. 0930*. Bundesamt für Umwelt: Bern, Schweiz; 121 S.
- FETTE, M., KIPFER, R., SCHUBERT, C.J., HOEHN, E., WEHRLI, B., **2005**. Assessing river-groundwater exchange in the regulated Rhone River (Switzerland) using stable isotopes and geochemical tracers. *Appl. Geochem.* 20: 701-712.
- FETTER, C.W., **1999**. *Contaminant hydrology*. Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA; 458 S.
- FEURDEAN, L., FEURDEAN, V., **1999**. Deuterium as Natural Tracer in Groundwater from Neighbouring Area of Danube Delta Biosphere Reserve. *Isotopes Environ. Health Stud.* 35(3): 183-211.
- FICHTNER, T., **2020**. *Persönliches Interview am 03.02.2020 am Institut für Grundwasserwirtschaft*. TU Dresden: Dresden, Deutschland.
- FLURY, M., WAI, N.N., **2003**. Dyes as tracers for vadose zone hydrology. *Rev. Geophys.* 41(1): 1002.
- FONTES, J.CH., EDMUNDS, W.M., **1989**. *The use of environmental isotope techniques in arid zone hydrology – A critical review*. IHP-III Project 5.2. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization: Paris, Frankreich; 82 S.
- FOX, J., WEISBERG, S., **2011**. *An R Companion to Applied Regression, 2nd ed.* Sage Publications: Thousand Oaks, CA, USA; 472 S.
- FRIED, J.J., COMBARNOUS, M.A., **1971**. Dispersion in Porous Media. *Adv. Hydrosci.* 7: 169-282.
- GARNIER, J.M., CRAMPON, N., PRÉAUX, C., POREL, G., VREULX, M., **1985**. Traçage par  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^1\text{I}$  et uranine dans la nappe de la craie sénonienne en écoulement radial convergent (Béthune, France). *J. Hydrol.* 78: 379-392.
- GAT, J.R., **1996**. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.* 24(1): 225-262.
- GAT, J.R., GONFIANTINI, R. (EDS), **1981**. *Stable isotope hydrology Deuterium and oxygen-18 in the water cycle. Technical reports series; no. 210*. International Atomic Energy Agency: Wien, Österreich; 339 S.
- GAZIS, C., FENG, X., **2004**. A stable isotope study of soil water: evidence for mixing and preferential flow paths. *Geoderma* 119: 97-111.
- GEYH, M.A., AMORE, F.D., DARLING, G., PACES, T., PANG, Z., SILAR, J., **2000**. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle – Principles and Applications. Vol. IV – Groundwater, saturated and unsaturated zone*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization & International Atomic Energy Agency: Paris, Frankreich & Wien, Österreich; 117 S.
- GÖDEKE, S., WEIß, H., GEISTLINGER, H., FISCHER, A., RICHNOW, H.H., SCHIRMER, M., **2004**. Strömungs- und Tracer-Transportmodellierung am Natural Attenuation-Standort Zeitz. *Grundwasser* 9: 3-11.
- GONFIANTINI, R., **1978**. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature* 271: 534-536.
- GRÖNINGER, M., VAN DUREN, M., ANDREESCU, L., **2006**. *Metrological Characteristics of the Conventional Measurement Scales for Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Amount Ratios: The  $\delta$ -Scales*. In: Belli, M., Fajgelj, A., Sansone, U. (Eds) *Combining and Reporting Analytical Results*. Royal Society of Chemistry: London, UK; 394 S.
- GROTZINGER, J., JORDAN, T., **2017**. *Press/Siever Allgemeine Geologie, 7. Auflage*. Springer Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 786 S.
- GUTIÉRREZ, M.G., GUIMERÀ, J., DE LLANO, A.Y., BENITEZ, A.H., HUMM, J., SALTINK, M., **1997**. Tracer test at El Berrocal site. *J. Contam. Hydrol.* 26: 179-188.
- HAGGERTY, R., MCKENNA, S.A., MEIGS, L.C., **2000**. On the late-time behavior of tracer test breakthrough curves. *Water Resour. Res.* 36(12): 3467-3479.
- HAGGERTY, R., GORELICK, S.M., **1995**. Multiple-Rate Mass Transfer for Modeling Diffusion and Surface Reactions in Media with Pore-Scale Heterogeneity. *Water Resour. Res.* 31(10): 2383-2400.
- HAGGERTY, R., SCHROTH, M.H., ISTOK, J.D., **1998**. Simplified method of "push-pull" test data analysis for determining in situ reaction rate coefficients. *Ground Water* 36(2): 314-324.
- HAHNWALD, A., **2018**. *Optimierung eines experimentellen Aufbaus und Vorversuche zum Nachweis der Temperaturabhängigkeit des Massentransfers in doppelporösen, wassergesättigten Medien. B.Sc.-Arbeit*. TU Dresden: Dresden, Deutschland; 54 S. [betreut durch Autor dieser Arbeit]
- HÄNDEL, F., BINDER, M., DIETZE, M., LIEDL, R., DIETRICH, P., **2016**. Experimental recharge by small-diameter wells: the Pirna, Saxony, case study. *Environ. Earth Sci.* 75: 930.

- HANSEN, S.K., BERKOWITZ, B., VESSELINOV, V.V., O'MALLEY, D., KARRA, S., **2016**. Push-pull tracer tests: Their information content and use for characterizing non-Fickian, mobile-immobile behaviour. *Water Resour. Res.* 52: 9565-9585.
- HARBAUGH, A.W., **2005**. MODFLOW-2005 - The U.S. Geological Survey modular ground-water model - the Ground-Water Flow Process: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A16. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey: Washington, D.C., USA & Reston, VA, USA; 253 S.
- HARTOG, N., CHO, J., PARKER, B., ANNABLE, M.D., **2010**. Characterization of a heterogeneous DNAPL source zone in the Borden aquifer using partitioning and interfacial tracers: residual morphologies and background sorption. *J. Contam. Hydrol.* 115:79-89.
- HEBIG, K.H., ZEILFELDER, S., ITO, N., MACHIDA, I., MARUI, A., SCHEYTT, T.J., **2015**. Study of the effects of the chaser in push-pull tracer tests by using temporal moment analysis. *Geothermics* 54:43-53.
- HEINZEL, J., **2014**. Durchführung und Auswertung von Markierungsversuchen am Standort eines Imprägnierwerkes vor dem Hintergrund der Durchführung eines MNA/ENA-Forschungsvorhabens. M.Sc.-Arbeit. TU Dresden: Dresden, Deutschland; 111 S. [betreut durch Autor dieser Arbeit]
- HENDRY, M.J., SCHWARTZ, F.W., **1988**. An Alternative View on the Origin of Chemical and Isotopic Patterns in Groundwater from the Milk River, Canada. *Water Resour. Res.* 24(10): 1747-1763.
- HENSEL, V.L., **2017**. Nutzung von isotopehydrologischen Informationen zur Zurückverfolgung dynamischer Mischungsprozesse zwischen Wässern verschiedener Genese. B.Sc.-Arbeit. TU Dresden: Dresden, Deutschland; 44 S. [betreut durch Autor dieser Arbeit]
- HERCZEG, A.L., BARNES, C.J., MACUMBER, P.H.G., OLLEY, J.M., **1992**. A stable isotope investigation of groundwater-surface water interactions at Lake Tyrrell, Victoria, Australia. *Chem. Geol.* 96: 19-32.
- HERFORD, M., PTAK, T., **2002**. Multitracerversuch im kontaminierten Grundwasser des Testfeld Süd. *Grundwasser* 7: 31-40.
- HÖLTING, B., HAERTLE, T., HOHBERGER, K.-H., NACHTIGALL, K.H., VILLINGER, E., WEINZIERL, W., WROBEL, J.-P., **1995**. Konzept zur Ermittlung der Schutzfunktion der Grundwasserüberdeckung. - *Geologisches Jahrbuch Reihe C* 63. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung: Hannover, Deutschland; 65 S.
- HUGHES, J.D., LANGEVIN, C.D., BANTA, E.R., **2017**. Documentation for the MODFLOW 6 framework: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A57. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA; 40 S.
- HUNT, A.G., **2005**. Percolation Theory for Flow in Porous Media, Lect. Notes Phys. 674. Springer: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 203 S.
- HUNT, A.G., EWING, R., GHANBARIAN, B., **2014**. Percolation theory for flow in porous media - 3<sup>rd</sup> edition. Springer: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 447 S.
- HUNT, R.J., LUCHETTE, J., SCHREÜDER, W.A., RUMBAUGH, J., DOHERTY, J., TONKIN, M.J., RUMBAUGH, D., **2010**. Using the cloud to replenish parched groundwater modeling efforts. *Ground Water* 48(3): 360-365.
- IAEA, **2006**. Reference Sheet for International Measurement Standards: VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water, water) & SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation, water). International Atomic Energy Agency: Wien, Österreich; 5 S.
- IAEA, **2013**. TECDOC No. 1723 - Using Isotopes for Design and Monitoring of Artificial Recharge Systems. IAEA TECDOC Series. International Atomic Energy Agency: Wien, Österreich, 74 S.
- IAEA, **2017**. Reference Sheet for International Measurement Standards: VSMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water 2, water) & SLAP2 (Standard Light Antarctic Precipitation 2, water). International Atomic Energy Agency: Wien, Österreich; 8 S.
- IAEA/GNIP, **2014**. IAEA/GNIP precipitation sampling guide, version 2.02. The Global Network of Isotopes in Precipitation & International Atomic Energy Agency: Wien, Österreich; online verfügbar: [www.naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip\\_manual\\_v2.02\\_en\\_hq.pdf](http://www.naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip_manual_v2.02_en_hq.pdf), letzter Zugriff am 06.02.2020; 20 S.
- IAEA/WMO, **2019**. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Online verfügbar: [www.iaea.org/water](http://www.iaea.org/water), letzter Zugriff am 04.10.2019.
- IDA, **2020**. Umwelt- und Datenportal iDA (interdisziplinäre Daten und Auswertungen). Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie; online verfügbar: [www.umwelt.sachsen.de/umwelt/infosysteme/ida](http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/infosysteme/ida), letzter Zugriff am 03.02.2020.
- IGÖ, IGW, **2013**. Grenzüberschreitende Ökologische Bewertung des Grundwassers durch die Erfassung der Grundwasserfauna sowie die Bestimmung stabiler Isotopen im Rahmen des Ziel-3-Projektes GRACE - Abschlussbericht. Institut für Grundwasserökologie IGÖ GmbH: & Technische Universität Dresden, Institut für Grundwasserwirtschaft: Landau & Dresden, Deutschland; 70 S.
- INOWAS, **2020**. Nachwuchsforschergruppe INOWAS; online verfügbar: [tu-dresden.de/bu/umwelt/hydro/inowas](http://tu-dresden.de/bu/umwelt/hydro/inowas), letzter Zugriff am 03.02.2020
- ISO 5725-1:1994-12, **1994**. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions. Internationale Organisation für Normung: London, UK; 17 S.
- ISTOK, J.D., **1989**. Groundwater Modeling by the Finite Element Method (Water Resources Monograph Band 13). American Geophysical Union: Washington D.C., USA; 495 S.
- ISTOK, J.D., **2013**. Push-Pull Tests for Site Characterization. Lecture Notes in Earth System Sciences 144. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Deutschland; 86 S.
- ISTOK, J. D., SCHROTH, M.D., HUMPHREY, M.H., REILLY, K.T.O., **1997**. Single-Well, "Push-Pull" Test for In Situ Determination of Microbial Activities. *Ground Water*, 35(4): 619-631.
- JAMES, E.R., MANGA, M., ROSE, T.P., HUDSON, G.B., **2000**. The use of temperature and the isotopes of O, H, C, and noble gases to determine the pattern and spatial extent of groundwater flow. *J. Hydrol.* 237: 100-112.
- JAVANDEL, I., DOUGHTY, C., TSANG, C.-F., **1984**. Groundwater Transport: Handbook of Mathematical Models (Water Resources Monograph Volume 10). American Geophysical Union: Washington D.C., USA; 228 S.
- JLAB, **2020**. It's Elemental. Jefferson Lab, Office of Science Education; Online verfügbar: <https://education.jlab.org/itselemental>, letzter Zugriff am 03.02.2020.
- KÄSS, W., **2004**. Lehrbuch der Hydrogeologie Band 9, Geohydrologische Markierungstechnik, 2. Auflage. Borntraeger: Stuttgart, Deutschland; 557 S.
- KENDALL, C., McDONNELL, J.J. (Eds), **1998**. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier B.V.: Amsterdam, Die Niederlande; 839 S.
- KLAUS, J., McDONNELL, J.J., **2013**. Hydrograph separation using stable isotopes: Review and evaluation. *J. Hydrol.* 505: 47-64.
- KLOTZSCH, S., BINDER, M., HÄNDEL, F., **2016**. A Straightforward Random Walk Model for Fast Push-Pull Tracer Test Evaluation. *Groundwater* 55: 129-135.
- KLOTZSCH, S., BINDER, M., HÄNDEL, F., **2017**. Abschätzung des Einflusses von Parameterunsicherheiten bei der Planung und Auswertung von Tracertests unter Verwendung von Ensembleprognosen. *Grundwasser* 22: 135-142.
- KNÖDEL, K., KRUMMEL, H., LANGE, G., **2005**. Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten - Band 3: Geophysik. Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 1102 S.
- KOENIGER, P., **2003**. Tracerhydrologische Ansätze zur Bestimmung der Grundwasserneubildung. Freiburger Schriften zur Hydrologie. Band 16. Institut für Hydrologie, Universität Freiburg i. Br.: Freiburg im Breisgau, Deutschland; 106 S.
- KOENIGER, P., LEIBUNDGUT, C., LINK, T., MARSHALL, J.D., **2010**. Stable isotopes applied as water tracers in column and field studies. *Org. Geochem.* 41(1): 31-40.
- KOH, D.-C., HA, K., LEE, K.-S., YOON, Y.-Y., KO, K.-S., **2012**. Flow paths and mixing properties of groundwater using hydro geochemistry and environmental tracers in the southwestern area of Jeju volcanic island. *J. Hydrol.* 432-433: 61-74.
- KOLDITZ, O., GÖRKE, U.-J., SHAO, H., WANG, W. (Eds.), **2012**. Thermo-Hydro-Mechanical-Chemical Processes in Fractured Porous Media. Benchmarks and Examples. Lecture Notes in Computational Science and Engineering 86. Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 399 S.

- KRABBENHOFT, D.P., BOWSER, C.J., ANDERSON, M.P., VALLEY, J.W., **1990**. Estimating Groundwater Exchange with Lakes - 1. The Stable Isotope Mass Balance Method. *Water Resour. Res.* 26(10): 2445-2453.
- KREFT, A., ZUBER, A., **1978**. On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. *Chem. Eng. M.* 33(11): 1471-1480.
- LAIDLER, K.J., MEISER, J.H., **1982**. *Physical Chemistry*. Benjamin/Cummings Pub. Co: Menlo Park, CA, USA; 919 S.
- LONDON, M.K., DELIN, G.N., KOMOR, S.C., REGAN, C.P., **1999**. Comparison of the stable-isotopic composition of soil water collected from suction lysimeters, wick samplers, and cores in a sandy unsaturated zone. *J. Hydrol.* 224: 45-54.
- LONGVIN, C.D., THORNE JR., D.T., DAUSMAN, A.M., SUKOP, M.C., WEIXING, G., **2008**. *SEAWAT Version 4: A Computer Program for Simulation of Multi-Species Solute and Heat Transport: U.S. Geological Survey Techniques and Methods Book 6, Chapter A22*. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA; 39 S.
- LANGGUTH, H.-R., VOIGT, R., **2004**. *Hydrogeologische Methoden, 2. Auflage*. Springer: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 1006 S.
- LAWA, **2003**. *Arbeitshilfe zur Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie / Teil 3, S.36-37: Charakterisierung der Deckschichten*; online verfügbar: [www.bgr.bund.de/DE/Themen/Wasser/Projekte/abgeschlossen/Beratung/Sgwu/sgwu\\_projektbeschr.html](http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Wasser/Projekte/abgeschlossen/Beratung/Sgwu/sgwu_projektbeschr.html), letzter Zugriff am 25.01.2020.
- LEBLANC, D.R., GARABEDIAN, S.P., HESS, K.M., GELHAR, L.W., QUADRI, R.D., STOLLENWERK, K.G., WOOD, W.W., **1991**. Large-scale natural gradient tracer test in sand and gravel, Cape Cod, Massachusetts: 1. Experimental design and observed tracer movement. *Water Resour. Res.* 27(5): 895-910.
- LEGE, T., KOLDITZ, O., ZIELKE, W., **1996**. *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten - Band 2. Strömungs- und Transportmodellierung*. Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 418 S.
- LEIBUNDGUT, C., MALOSZEWSKI, P., KÜLLS, C., **2009**. *Tracers in hydrology*. Wiley-Blackwell: Chichester, NH, USA; 432 S.
- LEIBUNDGUT C., WERNLI H.R., **1982**. Zur Frage der Einspeisemengenberechnung für Fluoreszenztracer. *Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie*. 28(1): 119-130.
- LEVEN, C., DIETRICH, P., **2012**. Akupunktur für den Boden? Direct Push - mit Nadelstichen dem Untergrund auf der Spur. Acupuncture for the Ground? Direct push - tracking the subsurface with pinholes. *Grundwasser* 17(1):1.
- LEVEN, C., WEIB, H., VIENKEN, T., DIETRICH, P., **2011**. Direct-Push-Technologien - Effiziente Untersuchungsmethoden für die Untergrunderkundung. Direct Push technologies - an efficient investigation method for subsurface characterization. *Grundwasser* 16: 221-234.
- LI, F., SONG, X., TANG, CH., LIU, CH., YU, J., ZHANG, W., **2007**. Tracing infiltration and recharge using stable isotope in Taihang Mt., North China. *Environ. Geol.* 53: 687-696.
- LIEDL, R., REIMANN, T., **2019**. *Vorlesungsreihe Grundwasserbewirtschaftung mit Computermodellen*. Technische Universität Dresden: Dresden, Deutschland; mehrere Präsentationen, unveröffentlichtes Vorlesungsmaterial des Wintersemesters 2019/2020.
- LIEDTKE, H., MÄUSBACHER, R., SCHMIDT, K.-H., **2003**. *Nationalatlas Bundesrepublik Deutschland - Relief, Boden und Wasser*. Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg/Berlin, Deutschland; 170 S.
- LILJESTRAND, H.M., **1985**. Average rainwater pH, concepts of atmospheric acidity, and buffering in open systems. *Atmos. Environ.* (1967) 19(3): 487-499.
- LIMOUSIN, G., GAUDET, J.-P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHÈS, V., KRIMISSA, M., **2007**. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22: 249-275.
- LISCHEID, G., LANGE, H., HAUHS, M., **2000**. *Information gain using single tracers under steady state and transient flow conditions: the Gårdsjön G1 multiple tracer experiments*. In: Tracers and Modelling in Hydrogeology - Proceedings of TraM'2000. IAHS Publ. no. 262. Dassargues, A.; IAHS Press: Oxfordshire, UK: 73-77.
- LUCKNER, L., ECKARDT, A., MANSEL, H. (Eds.), **1987**. *Handbuch zur Lösung von Migrationsproblemen im Boden- und Grundwasserbereich mit dem Taschenrechner SHARP PC-1401*. Technische Universität Dresden, Sektion Wasserwesen: Dresden, Deutschland; 140 S.
- LUCKNER, L., SCHESTAKOW, W.M., **1975**. *Simulation der Geofiltration*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, Deutschland; 360 S.
- LUCKNER, L., SCHESTAKOW, W.M., **1986**. *Migrationsprozesse im Boden- und Grundwasserbereich*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, Deutschland; 372 S.
- LUHMANN, A.J., COVINGTON, M.D. ALEXANDER, S.C., CHAI, S.Y., SCHWARTZ, B. F., GROTE, J.T., ALEXANDER JR., C., **2012**. Comparing conservative and nonconservative tracers in karst and using them to estimate flow path geometry. *J. Hydrol.* 448-449: 201-211.
- MA, R., ZHENG, C., ZACHARA, J.M., TONKIN, M., **2012**. Utility of bromide and heat tracers for aquifer characterization affected by highly transient flow conditions. *Water Resour. Res.* 48(8): Artikel W08523.
- MA, R., ZHENG, C., **2010**. Effects of Density and Viscosity in Modeling Heat as a Groundwater Tracer. *Groundwater* 48(3): 380-389.
- MACKEY, D.M., FREYBERG, D.L., ROBERTS, P.V., CHERRY, J.A., **1986**. A natural gradient experiment in a sand aquifer: 1. Approach and overview of plume movement. *Water Resour. Res.* 22(13): 2017-2029.
- MALI, N., URBANC, J., LEIS, A., **2007**. Tracing of water movement through the unsaturated zone of a coarse gravel aquifer by means of dye and deuterated water. *Environ. Geol.* 51(8): 1401-1412.
- MALOSZEWSKI, P., HERRMANN, A., ZUBER, A., **1999**. Interpretation of tracer tests performed in fractured rock of the Lange Bramke basin, Germany. *Hydrogeol. J.* 7: 209-218.
- MANIAK, U., **2005**. *Hydrologie und Wasserwirtschaft, 5. Auflage*. Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 666 S.
- MARQUARDT, D.W., **1963**. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *SIAM J. Appl. Math.* 11: 431-441.
- MASTROCICCO, M., PROMMER, H., PASTI, L., PALPACELLI, S., COLOMBANI, N., **2011**. Evaluation of Saline Tracer Performance during Electrical Conductivity Groundwater Monitoring. *J. Cont. Hydrol.* 123: 157-166.
- MATTHEß, G., UBELL, K., **1983**. *Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt - Lehrbuch der Hydrogeologie Band 1*. Gebrüder Borntraeger: Berlin/Stuttgart, Deutschland; 438 S.
- MCCARTHY, K.A., MCFARLAND, W.D., WILKINSON, J.M., WHITE, L.D., **1992**. The dynamic relationship between ground water and the Columbia River: Using deuterium and oxygen- 18 as tracers. *J. Hydrol.* 135: 1-12.
- MCNEAL, B.L., **1981**. *Evaluation and classification of water quality for irrigation*. In: Salinity in Irrigation and Water Resources (ed. D. Yaron). Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA; 440 S.
- MENG, Y., LIU, G., LI, M., **2015**. Tracing the sources and processes of groundwater in an alpine Glaciated region in Southwest China: evidence from environmental isotopes. *Water* 7(6): 2673-2690.
- MICHENER, R., LAJTHA, K. (Eds.), **2007**. *Stable isotopes in ecology and environmental science - 2nd ed.* Blackwell Publishing Ltd: New Jersey, NJ, USA; 594 S.
- MILLER, C.C., **1924**. The Stokes-Einstein law for diffusion in solution. *P. Roy. Soc. A* 106(740): 724-749.
- MOOK, W.G., DE VRIES, J.J., **2001**. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle - Principles and Applications. Volume I - Introduction*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization & International Atomic Energy Agency: Paris, Frankreich & Wien, Österreich; 185 S.
- MOSER, H., RAUERT, W., **1980**. *Lehrbuch der Hydrogeologie; Bd. 8 - Isotopenmethoden in der Hydrologie*. Gebrüder Bornträger, Berlin/Stuttgart, Deutschland; 400 S.
- MOSER, H., STICHLER, W., **1974**. Deuterium and oxygen-18 contents as an index of the properties of snow covers. (Proceedings of the Grindelwald Symposium of April 1974). *IAHS Publications* 114: 122-135.
- MÜLLER, K., VANDERBORGHT, J., ENGLERT, A., KEMNA, A., HUISMAN, J.A., RINGS, J., VEREECKEN, H., **2010**. Imaging and characterization of solute transport during two tracer tests in a shallow aquifer using electrical resistivity tomography and multilevel groundwater samplers. *Water Resour. Res.* 46(3): W03502.
- NELSON, N.T., BRUSSEAU, M.L., **1996**. Field study of the partitioning tracer method for detection of dense nonaqueous phase liquid in a trichloroethene-contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 30(9): 2859-2863.

- NEUMANN, J., **2005**. *Flächendifferenzierte Grundwasserneubildung von Deutschland - Entwicklung und Anwendung des makroskaligen Verfahrens HAD-GWNeu*. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg: Halle/Saale, Deutschland; 137 S.
- NITSCH, C., **1981**. *Beitrag zur mathematischen Modellbildung und digitalen Simulation von Stofftransport-, Stoffaustausch-, Speicherspeicherung und Stoffumwandlungsprozessen in der Aerationzone*. Dissertation. Technische Universität Dresden: Dresden, Deutschland; 128 S.
- NNCD, **2019**. *Brookhaven National Laboratory: National Nuclear Data Center*. Online verfügbar über [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov), letzter Zugriff am 10.12.2019.
- O'DRISCOLL, M.A., DEWALLE, D.R., MCGUIRE, K.J., GBUREK, W.J., **2005**. Seasonal 18O variations and groundwater recharge for three landscape types in central Pennsylvania, USA. *J. Hydrol.* 303: 108-124.
- OLSSON, A., GRATHWOHL, P., **2007**. Transverse dispersion of non-reactive tracers in porous media: a new nonlinear relationship to predict dispersion coefficients. *J. Contam. Hydrol.* 92(3-4): 149-161.
- PAGE, D., BEKELE, E., VANDERZALM, J., SIDHU, J., **2018**. Managed Aquifer Recharge (MAR) in Sustainable Urban Water Management. *Water* 10(3): 239.
- PARADIS, C.J., DIXON, E.R., LUI, L.M., ARKIN, A.P., PARKER, J.C., ISTOK, J.D., PERFECT, E., MCKAY, L.D., HAZEN, T.C., **2019**. Improved Method for Estimating Reaction Rates During Push-Pull Tests. *Groundwater* 57: 292-302.
- PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J., **2013**. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey: Washington, D.C., USA & Reston, VA, USA; 519 S.
- PHILLIPS, D. L., GREGG, J.W., **2001**. Uncertainty in source partitioning using stable isotopes. *Oecologia* 127(2): 171-179.
- PHILLIPS, D.L., GREGG, J.W., **2003**. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. *Oecologia* 136: 261-269.
- PHILLIPS, D.L., NEWSOME, S.D., GREGG, J.W., **2005**. Combining sources in stable isotope mixing models: alternative methods. *Oecologia* 144: 520-527.
- POLLOCK, D., CIRPKA, O.A., **2008**. Temporal moments in geoelectrical monitoring of salt tracer experiments. *Water Resour. Res.* 44: W12416.
- PRAAMSMA, T., NOVAKOWSKI, K., KYSER, K., HALL, K., **2009**. Using stable isotopes and hydraulic head data to investigate groundwater recharge and discharge in a fractured rock aquifer. *J. Hydrol.* 366: 34-45.
- PROMMER, H., **2018**. *Mehrere, persönliche Interviews am CSIRO in Perth, Australien während Forschungsaufenthalt*. CSIRO: Perth, Australien.
- PROMMER, H., POST, V., **2010**. *A Reactive Multicomponent Transport Model for Saturated Porous Media*. CSIRO & Flinders University: Perth & Adelaide, Australien; 200 S.
- PTAK, T., KLEINER, K., **1998**. Application of multilevel-multitracer transport experiments for the investigation of hydraulic and hydrogeochemical aquifer properties. In: *Groundwater Quality: Remediation and Protection*. IAHS Publications 250: 343-351.
- PTAK, T., PIEPENBRINK, M., MARTAC, E., **2004**. Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport - a review of some recent developments. *J. Hydrol.* 294: 122-163.
- QUANZ, J.A., ULRICH, S., FENNER, D., HOLTMANN, A., EIMERMACHER, J., **2018**. Micro-Scale Variability of Air Temperature within a Local Climate Zone in Berlin, Germany, during Summer. *Climate* 6(1): 5.
- RAUSCH, R., SCHÄFER, W., WAGNER, C., **2002**. *Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser*. Gebrüder Bornträger: Stuttgart/Berlin, Deutschland; 183 S.
- R CORE TEAM, **2019**. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing: Wien, Österreich. Online verfügbar: [www.R-project.org](http://www.R-project.org), letzter Zugriff am 24.02.2019.
- RINGLEB, J., SALLWEY, J., STEFAN, C., **2016**. Assessment of Managed Aquifer Recharge through Modeling - A Review. *Water* 8: 579.
- RODHE, A., NYBERG, L., BISHOP, K.H., **1996**. Transit times for water in a small till catchment from a step shift in the oxygen-18 content of the water input. *Water Resour. Res.* 32(12): 3497-3511.
- RUBIN, Y., **1991**. The Spatial and Temporal Moments of Tracer Concentration in Disordered Porous Media. *Water Resour. Res.* 27(1): 2845-2854.
- SAKAI, H., MATSUBAYA, O., **1977**. Stable Isotopic Studies of Japanese Geothermal Systems. *Geothermics* 5: 94-124.
- SCHIRMER, M., DAHMKE, A., DIETRICH, P., DIETZE, M., GÖBEKE, S., RICHNOW, H., SCHIRMER, K., WEISS, H., & TEUTSCH, G., **2006**. Natural attenuation research at the contaminated megasite Zeitz. *J. Hydrol.* 328: 393-407.
- SCHMIEDER, J., HANZER, F., MARKE, T., GARVELMANN, J., WARSCHER, M., KUNSTMANN, H., STRASSER, U., **2016**. The importance of snowmelt spatiotemporal variability for isotope-based hydrograph separation in a high-elevation catchment. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 20: 5015-5033.
- SCHREÜDER, W.A., **2009**. *Running BeoPEST*. Online verfügbar: [www.prinmath.com/pest/RunBeoPEST.pdf](http://www.prinmath.com/pest/RunBeoPEST.pdf), letzter Zugriff am 09.06.2019.
- SEAMAN, J. C., BERTSCH, P.M., WILSON, M., SINGER, J., MAJS, F., ABURIME, S.A., **2007**. Tracer Migration in a Radially Divergent Flow Field: Longitudinal Dispersivity and Anionic Tracer Retardation. *Vadose Zone J.* 6(2): 373-386.
- SHOOK, G.M., FORSMANN, J.H., **2005**. *Tracer Interpretation Using Temporal Moments on a Spreadsheet*. U.S. Department of Energy - National Laboratory, Idaho Falls, Idaho, USA; 27 S.
- SIMPSON, E.S., THORUD, D.B., FRIEDMAN, I., **1970**. Distinguishing seasonal recharge to groundwater by deuterium analysis in southern Arizona. *World Water Balance: Proceedings of the Reading Symposium 1970*: 623-633.
- ŠIMŮNEK, J., VAN GENUCHTEN, M.T., ŠEJNA, M., **2016**. Recent developments and applications of the HYDRUS computer software packages. *Vadose Zone J.* 15(7): vjz2016.04.0033.
- ŠIMŮNEK, J., VAN GENUCHTEN, M.T., ŠEJNA, M., TORIDE, N., LEIJ, F.J., **1999**. *The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation. Versions 1.0 and 2.0*. IGWMC - TPS - 71. International Ground Water Modeling Center and Colorado School of Mines: Golden, CO, USA; 32 S.
- SINGH, V.P., SINGH, P., HARITASHYA, U.K., **2011**. *Encyclopedia of Snow, Ice and Glaciers (Encyclopedia of Earth Sciences Series)*. Springer Netherlands: Dordrecht, Die Niederlande; 1253 S.
- SINGHA, K., LI, L., DAY-LEWIS, F.D., REGBERG, A.B., **2011**. Quantifying solute transport processes: Are chemically "conservative" tracers electrically conservative? *Geophysics* 76(1): F53-F63.
- SPACE, M.L., INGRAHAM, N.L., HESS, J.W., **1991**. The use of stable isotopes in quantifying groundwater discharge to a partially diverted creek. *J. Hydrol.* 129: 175-193.
- SPITZ, K., MORENO, J., **1996**. *A Practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modeling*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA; 461 S.
- SPRENGER, M., VOLKMAN, T.H.M., BLUME, T., WEILER, M., **2015**. Estimating flow and transport parameters in the unsaturated zone with pore water stable isotopes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 19: 2617-2635.
- STEEFEL, C.I., APPELO, C.A.J., ARORA, B., JACQUES, D., KALBACHER, T., KOLDITZ, O., LANGNEAU, V., LICHTNER, P.C., MAYER, K.U., MEEUSSEN, J.C.L., MOLINS, S., MOULTON, D., SHAO, H., ŠIMŮNEK, J., SPYCHER, N., YABUSAKI, S.B., YEH, G.T., **2015**. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* 19: 445-478.
- STUMPP, C., BRÜGGEMANN, N., WINGATE, L., **2018**. Stable isotope approaches in vadose zone research. *Vadose Zone J.* 17:180096.
- STUMPP, C., KLAUS, J., STICHLER, W., **2014**. Analysis of long-term stable isotopic composition in German precipitation. *J. Hydrol.* 517: 351-361.
- STUMPP, C., STICHLER, W., KANDOLF, M., ŠIMŮNEK, J., **2012**. Effects of Land Cover and Fertilization Method on Water Flow and Solute Transport in Five Lysimeters: A Long-Term Study Using Stable Water Isotopes. *Vadose Zone J.* 11(1): vjz2011.0075.



- TANG, G., MAYES, M.A., PARKER, J.C., JARDINE, P.M., **2010**. CXTFIT/Excel-A modular adaptable code for parameter estimation, sensitivity analysis and uncertainty analysis for laboratory or field tracer experiments. *Comput. Geosci.-UK* 36(9): 1200-1209.
- TAYLOR, J.R., **1997**. *An introduction to error analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements (2<sup>nd</sup> Edition)*. University Science Books: Sausalito, CA, USA; 270 S.
- THERMO FISHER SCIENTIFIC, **2009**. *Thermo Fisher MAT253 Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer. The Gold Standard for Isotope Ratio MS*. Thermo Fisher Scientific GmbH: Bremen, Deutschland; 8 S.
- THIERRIN, J., DAVIS, G.B., BARBER, CH., **1995**. A Ground-Water Tracer Test with Deuterated Compounds for Monitoring In-Situ Biodegradation and Retardation of Aromatic Hydrocarbons. *Ground Water* 33(3): 469-475.
- THORBURN, P.J., HATTON, TH.J., WALKER, G.R., **1993**. Combining measurements of transpiration and stable isotopes of water to determine groundwater discharge from forests. *J. Hydrol.* 150: 563-587.
- TIPLER, P.A., MOSCA, G., **2015**. *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. Springer Spektrum: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 1454 S.
- TORIDE, N., LEIJ, F., VAN GENUCHTEN, M.T., **1993**. A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resour. Res.* 29(7): 2167-2182.
- TORIDE, N., LEIJ, F.J., VAN GENUCHTEN, M.T., **1995**. *The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments - Research Report No. 137*. U.S. Salinity Laboratory, Agricultural Research Service & U.S. Department of Agriculture: Riverside, CA & Washington, D.C., USA; 131 p.
- TRITSCHLER, F., **2018**. *Persönliches Interview am 07.06.2018 am Institut für Grundwasserwirtschaft*. TU Dresden: Dresden, Deutschland. (realisiert via Skype-Videoverbindung während Forschungsaufenthalt des Autors an CSIRO in Perth Australien)
- TRITSCHLER, F., **2019**. *Beurteilung und Sammlung von Niederschlag zur Verwendung als aktiver und bezüglich der Mineralisierung inverser Grundwassertracer*. Dissertation. TU Dresden; 166 S.
- TRITSCHLER, F., BINDER, M., HÄNDEL, F., BURGHARDT, D., DIETRICH, P., LIEDL, R., **2019**. Methods Note: Collected rainwater as cost-efficient source for aquifer tracer testing. *Groundwater* 58(1): 125-131.
- TSUJIMURA, M., ABE, Y., TANAKA, T., SHIMADA, J., HIGUCHI, S., YAMANAKA, T., DAVAA, G., OYUNBAATAR, D., **2007**. Stable isotopic and geochemical characteristics of groundwater in Kherlen River basin, a semi-arid region in eastern Mongolia. *J. Hydrol.* 333: 47-57.
- VANDEBOHEDE, A., LOUWYCK, A., LEBBE, L., **2009**. Conservative Solute Versus Heat Transport in Porous Media during Push-pull Tests. *Transp. Porous. Med.* 76: 265-287.
- VAN GENUCHTEN, M.T., ALVES, W.J., **1982**. *Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation. Technical Bulletin No.1661*. U.S. Department of Agriculture: Beltsville, MD, USA, 151 S.
- VAN GENUCHTEN, M.T., WIERENGA, P.J., **1976**. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. - Analytical Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40(4): 473-480.
- VAN ROSSUM, G., DRAKE, F.L., **2006**. *The Python Reference Manual*. Network Theory Ltd: Boston, MA, USA; 120 S.
- VASILIEF, I., **2019**. *The QtiPlot Handbook*. Online verfügbar [www.qtiplot.com/manuals.html](http://www.qtiplot.com/manuals.html), letzter Zugriff am 24.02.2019.
- VEREecken, H., DÖRING, U., HARDELAUF, H., JAEKEL, U., HASHAGEN, U., NEUENDORF, O., SCHWARZE, H., SEIDEMANN, R., **2000**. Analysis of solute transport in a heterogeneous aquifer: The Krauthausen field experiment. *J. Contam. Hydrol.* 45(3-4): 329-358.
- VIENKEN, T., HUBER, E., KRECK, M., HUGGENBERGER, P., DIETRICH, P., **2017**. How to chase a tracer – combining conventional salt tracer testing and direct push electrical conductivity profiling for enhanced aquifer characterization. *Adv. Water Resour.* 99: 60-66.
- VISCONTI, F., DE PAZ, J.M., RUBIO, J.L., **2010**. An empirical equation to calculate soil solution electrical conductivity at 25°C from major ion concentrations. *Eur. J. Soil Sci.* 61: 980-993.
- VISCONTI, F., DE PAZ, J.M., ZAPATA, R., SÁNCHEZ, J., **2004**. Development of an equation to relate electrical conductivity to soil and water salinity in a Mediterranean agricultural environment. *Aust. J. Soil Res.* 42: 381- 388.
- VOSS, C.I., **1984**. *SUTRA – A finite-element simulation model for saturated-unsaturated, fluid-density-dependent ground-water flow with energy transport or chemically-reactive single-species solute transport*. USGS Water-Resources Investigations Report 84-4369. U.S. Geological Survey: Reston/VA, USA, 409 S.
- WAGNER, V., LI, T., BAYER, P., LEVEN, C., DIETRICH, P., BLUM, P., **2014**. Thermal tracer testing in a sedimentary aquifer: Field experiment (Lauswiesen, Germany) and numerical simulation. *Hydrogeol. J.* 22(1): 175-187.
- WALKER, S.A., AZETSU-SCOTT, K., NORMANDEAU, C., KELLEY, D.E., FRIEDRICH, R., NEWTON, R., SCHLOSSER, P., MCKAY, J.L., ABDI, W., KERRIGAN, E., CRAIG, S.E., WALLACE, D.W., **2016**. Oxygen isotope measurements of seawater (H<sub>2</sub><sup>18</sup>O/H<sub>2</sub><sup>16</sup>O): A comparison of cavity ring-down spectroscopy (CRDS) and isotope ratio mass spectrometry (IRMS). *Limnol. Oceanogr.-Meth.* 14(1): 31-38.
- WEXLER, E.J. **1992**. *Analytical solutions for one-, two-, and three-dimensional solute transport in ground-water systems with uniform flow*. In: *Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey, Book 3 (Applications of Hydraulics), Chapter B7*. U.S. Geological Survey: Denver, USA; 250 S.
- WICKHAM, H., FRANÇOIS, R., HENRY, L., MÜLLER, K., **2018**. *dplyr: A Grammar of Data Manipulation*. Online verfügbar: [dplyr.tidyverse.org/](https://dplyr.tidyverse.org/), letzter Zugriff am 06.02.2020.
- WISOTZKY, F., **2011**. *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung – Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen*. Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Deutschland; 449 S.
- WOOD, W.W., KRAEMER, T.F., HEARN JR., P.P., **1990**. Intragranular diffusion: an important mechanism influencing solute transport in clastic aquifers? *Science* 247(4950): 1569-1572.
- WRRL 2000/60/EG, **2000**. *Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments & des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik*. Europäische Union; 83 S.
- WTW, **2014**. *Br 500 DIN, Br 500 BNC, Br 800 DIN, Br 800 BNC, Bromid-selektive Elektrode. Bedienungsanleitung*. WTW GmbH: Weilheim, Deutschland; 15 S.
- YONGE, C.J., FORD, D.C., GRAY, J., SCHWARZ, H.P., **1985**. Stable isotope studies of cave seepage water. *Isot. Geosci. Sect.* 58 (1-2): 97-105.
- YU, S., **2006**. Review of <sup>18</sup>F-FDG synthesis and quality control. *Bio-med. Imaging Interv. J.* 2(4): e57.
- YURTSEVER, Y., **1975**. *Worldwide survey of stable isotopes in precipitation. Report of the Hydrology Section*. International Atomic Energy Agency: Wien, Österreich; 40 S.
- ZAMBRANO-BIGIARINI, M., **2017**. *hydroGOF: Goodness-of-fit functions for comparison of simulated and observed hydrological time series. R package version 0.3-10*. Online verfügbar: [hzambran.github.io/hydroGOF](https://hzambran.github.io/hydroGOF/), letzter Zugriff am 24.02.2019.
- ZEBISCH, M., GROTHMANN, T., SCHRÖTER, D., HASSE, C., FRITSCH, U., CRAMER, W., **2005**. *Climate Change in Germany - Vulnerability and Adaptation of climate sensitive Sectors. Research Report 201 41 253, UBA-FB 000844/e*. Umweltbundesamt: Dessau, Deutschland; 205 S.
- ZEIDLER, E., HACKBUSCH, W., SCHWARZ, H.R., **2003**. *Taschenbuch der Mathematik. 2. Auflage*. B.G. Teubner-Verlag / GWV Fachverlage GmbH: Wiesbaden, Deutschland; 1375 S.
- ZHENG, C., WANG, P.P., **1999**. *MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; Documentation and User's Guide, Report SERDP-99-1*. U.S. Army Engineer Research & Development Center: Vicksburg, MS, USA; 239 S.
- ZIMMERMANN, U., EHHALT, D., MÜNNICH, K.O., **1967**. *Soil-water movement & evapotranspiration: Changes in the isotopic composition of the water*. International Atomic Energy Agency: Wien, Österreich; 740 S.
- ZOLINA, O., SIMMER, C., KAPALA, A., BACHNER, S., GULEV, S., MAECHEL, H., **2008**. Seasonally dependent changes of precipitation extremes over Germany since 1950 from a very dense observational network. *J. Geophys. Res.* 113: D06110

**Hinweis:** Die obige Referenzliste enthält nur Literatur, welche entweder im Hauptmanuskript (Kapitel 1 bis 9) oder im Anhang B zitiert wurden. Die in den Fachartikeln selbst zitierten Quellen (Anhang A) sind direkt dort gelistet.



## Anhang A / Fachartikel

<b>Hydrogeology Journal : Binder et al. (2019a)</b>		<b>Seite</b>
Figure 1	Linear dual isotope mixing models for using precipitation waters as active tracers in groundwater systems. [...]	A-6
Figure 2	Schematic map of Germany, with the location of the TUD groundwater test site in Pirna, Saxony, including a detailed view of the study site itself with locations of groundwater observation points. [...]	A-7
Figure 3	Temporal behaviour of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ captured at the column outflows and initial quality control via a $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ plot. [...]	A-11
Figure 4	Normalized isotope breakthrough curves (BTCs) of Dresden snow captured at the column outflows in comparison with the snowmelt's EC and with NaCl. [...]	A-11
Figure 5	Temporal behaviour of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ including IRMS precision captured at the extraction well FI 7 during the pull phase of the field-scale experiment. Scatter plot showing the samples' $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ data as well as the connection lines spanned by tracer and background. [...]	A-12
Figure 6	Normalized isotope data ( $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ) during breakthrough of Dresden snow measured at extraction well FI 7 in comparison with the snowmelt's EC and with uranine fluorescence (corrected with respect to the pH value). Bandwidth of tracer recovery rates. [...]	A-12
Figure S1.1	Normalized isotope BTCs of the precipitation water 'Dresden Snow' for the 1D laboratory experiments in comparison with the EC value of the snowmelt itself and an additional sodium chloride tracer. [...]	A-17
Figure S2.1	Normalized isotope BTCs (hydrogen and oxygen) of the precipitation water 'Dresden Snow' measured at the extraction well FI 7 in comparison with the EC value of the snowmelt itself and fluorescence of the uranine tracer (corrected with respect to the pH value) including MT3D-MS simulation results.	A-19
Table 1	Test sediment composition and characteristics.	A-8
Table 2	Tracer types and measured parameters in the column tracer experiment.	A-9
Table 3	Further setup parameters for the column experiments.	A-9
Table 4	Experimental setup of the push-drift-pull tracer test at the study site in Pirna. Physicochemical properties and isotopic signatures.	A-10
Table 5	Experimental setup of the push-drift-pull tracer test at study site in Pirna. Hydraulic and geometrical parameters.	A-10
Table S1.1	CXTFIT inverse modelling results (best-fit) based on the mean values of the respective tracer breakthroughs [...]	A-17
<b>Journal of Hydrology : Binder et al. (2019b)</b>		<b>Seite</b>
Figure 1	Scheme of the investigated study site in Pirna, Saxony, Germany, as well as approximate positions of precipitation water sampling points [...].	A-22
Figure 2	Scatter plot of the 24 h stability batch experiments for $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{18}\text{O}$ , EC, uranine-induced fluorescence [...] as well as KBr concentration [...].	A-25

<b>Journal of Hydrology : Binder et al. (2019b)</b>		<b>Seite</b>
Figure 3	Normalized tracer BTCs, based on analytical mean values, as well as corresponding best-fit model simulations. [...].	A-26
Figure 4	Temporal behavior of $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{18}\text{O}$ & EC measured at the outflow of the sand column after separate injection of either old snow, mountain rain or summer rain. [...]	A-27
Figure 5	Normalized BTCs for the old snow sample and the two rain samples, considering a normalization uncertainty due to IRMS precision for signatures of samples, tracer as well as background. For simplification, constant precision errors were assumed.	A-28
Figure S1.1	Experimental setup scheme for the 24-h batch stability experiments.	A-33
Figure S1.2	Experimental setup scheme for the column flow experiments. [...].	A-33
Figure S2.1	Comparison of normalized tracer-specific observation data and simulation values based on transport parameters obtained from CTXFIT parameter estimation [...].	A-37
Figure S3.1	Standardized time series for the tracer BTCs based on the Akima interpolation scheme and a fixed time interval of 1/6 total pore volumes [...].	A-41
Figure S3.2	Experiment with well-graded sand: scatterplot matrices for normalized BTCs of deuterium oxide, water- $^{18}\text{O}$ , potassium bromide, sodium chloride and uranine showing the relationship in-between the tracer substances [...].	A-42
Figure S3.3	Experiment with poorly-graded sand: scatterplot matrices for normalized BTCs [...].	A-43
Figure S3.4	Experiment with silty sand: scatterplot matrices for normalized BTCs [...].	A-44
Figure S3.5	Experiment with silty sand with kaolinite clay: scatterplot matrices [...].	A-45
Figure S4.1	Setup of three virtual tracer test-like scenarios with injection of precipitation.	A-48
Figure S4.2	Observed maximum values for 'isotopic' SNR during breakthrough, extracted from the virtual tracer test scenarios with isotopically altered water (sub-scenario with total flow rate of 2 L/s, i.e., 0.67 L/s per meter aquifer thickness). [...]	A-50
Figure S4.3	Observed maximum values for 'isotopic' SNR during breakthrough, extracted from the virtual tracer test scenarios with isotopically altered water (sub-scenario with total flow rate of 4 L/s, i.e., 1.33 L/s per meter aquifer thickness). [...]	A-51
Table 1	Sediment composition and characteristics. [...]	A-22
Table 2	Natural precipitation samples from Central and Eastern Saxony, Germany.	A-23
Table 3	Initial isotope signatures and selected physicochemical parameters of the short-term batch experiments. [...]	A-23
Table 4	Tracer types and measured parameters in the column transport experiments [...].	A-24
Table 5	Darcy velocities & sampling procedures for the column displacement experiments.	A-24
Table 6	<i>Zähl-/Druckfehler: Tabelle existiert nicht im Fachartikel – weiter mit Tabelle 7.</i>	-
Table 7	Impact of low SNRs on parameter estimation using a simple ADE (example: well-graded sand, application of the old snow sample, $\delta^2\text{H}$ BTC dataset).	A-28
Table 8	Parameter ranges for ion exchange, mineral reactions, pH value offsets & non-equilibrium mass transfer rates employed for the 1-D reactive transport simulations.	A-29
Table 9	Calculated information losses relative to a conservative tracer. [...]	A-29
Table S1.1	Chemical composition of 'Pirna groundwater' – example data from 2017.	A-34
Table S2.1	Calibrated parameter values for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ assuming a physical non-equilibrium system. [...]	A-36
Table S3.1	Slopes & intercepts for linear regression line for the well-graded sand experiment. [...]	A-42
Table S3.2	Slopes & intercepts for regression line for the poorly-graded sand experiment. [...]	A-43
Table S3.3	Slopes & intercepts for regression line for the silty sand experiment. [...]	A-44
Table S3.4	Slopes & intercepts for regression line for the silty sand with kaolinite clay experiment. [...]	A-45
Table S3.5	Calculated quality criteria based on the standardized time series as shown in Figure S3.1. [...] [RMSE, MAE, $wR^2$ as well as Index of Agreement] [...].	A-46
Table S4.1	Basic model setup for field-scale model simulations.	A-49
Table S4.2	Parameters defining the tracer test-like precipitation water injection scenarios 'two-well test', 'injection test' and 'push-drift-pull test'.	A-49

<b>Water Resources Research : Binder et al. (in Revision)</b>		<b>Seite</b>
Figure 1	Experimental setup – photograph (26/10/2018), schematic plan (not to scale).	A-60
Figure 2	EC-based BTCs recorded at the temperature levels 3 °C, 10 °C, 20 °C and 30 °C, each referred to the same reference temperature (25 °C) by temperature compensation after DIN EN 27888. [...]	A-63
Figure 3	BTCs based on the discrete sampling: Br <sup>-</sup> concentrations for the temperature levels 10 °C (E1) and 30 °C (E3) as well as <sup>2</sup> H isotope ratios for the temperature levels 10 °C (E2) and 30 °C (E4). [...]	A-64
Figure 4	Overview on the investigated temperature dependencies. Comparison between theoretical relation, based on viscosity changes, and observed relation, based on PEST estimates for approach A2 and A3. Arrhenius plot for approaches A2 to A4 [...]	A-67
Figure S1	Exemplary BTCs with variable intensities of DDMT presented in a semilogarithmic probability net. [...]	A-76
Figure S2	pH values of the samples taken during the experiments E1 and E3.	A-76
Figure S3	Equivalent concentrations of main anions in the samples taken during the experiments E1 and E3.	A-77
Figure S4	Equivalent concentrations of main cations in the samples taken during the experiments E1 and E3.	A-78
Table 1	Overview on the tracer experiments with 24-h application of KBr (~2.42 g/L) and <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O-labeled water (~15 µl/L of 99.9at-%), respectively.	A-58
Table 2.	Composition and characteristics of the employed poorly graded sand.	A-59
Table 3	Parameter estimation results for the evaluation approaches A1 to A4. [...]	A-66
Table 4	Arrhenius activation energies E <sub>A</sub> and accompanying pre-exponential factors A <sub>E</sub> . Values were determined by regression analysis using the Arrhenius plot.	A-68
Table S1	Relevant temperature levels extracted from literature (examples).	A-79
Table S2	Numerical model parameters – part 1 of 2.	A-80
Table S3	Numerical model parameters – part 2 of 2.	A-81
Table S4	Settings for the PEST optimization algorithm.	A-82
Table S5	Dimensional dual-domain mass transfer rates (i.e. per time unit) for the optimization approaches A2, A3 and A4 [...] as well as the accompanying standard deviation of these parameters obtained in the manually realized global optimization strategy in PEST.	A-83





## Application of snowmelt as an active and inexpensive dual isotope groundwater tracer

Martin Binder<sup>1</sup> · Felix Tritschler<sup>1,2</sup> · Diana Burghardt<sup>1</sup> · Stephan Klotzsch<sup>1</sup> · Peter Dietrich<sup>2,3</sup> · Rudolf Liedl<sup>1</sup> · Falk Händel<sup>1,2</sup>

Received: 27 April 2018 / Accepted: 17 December 2018

© The Author(s) 2019

### Abstract

The use of snowmelt as an inexpensive multi-component tracer solution for active aquifer characterization is investigated, creating a valid alternative to existing artificial water isotope labelling using enriched deuterium oxide ( $^2\text{H}_2\text{O}$ ) and water- $^{18}\text{O}$  ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ). The approach directly takes advantage of natural differences between groundwater and precipitation. It is shown, at laboratory-scale and small field-scale, that a direct injection of snowmelt into a porous medium allows for the tracing of water flow and, therefore, for the determination of transport parameters based on the stable isotope signatures ( $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) and on the sum parameter electrical conductivity (EC). The differences in the isotope signature between the snowmelt and groundwater applied in this study were significant, with  $\Delta(\delta^2\text{H}) = 61.0\text{‰}$  and  $\Delta(\delta^{18}\text{O}) = 8.2\text{‰}$ , while the EC difference was  $\sim 0.5$  mS/cm. Stable isotope breakthrough was observed to be almost congruent to sodium chloride (laboratory tracer experiment) and to uranine (field-scale push-drift-pull test), clearly supporting the assumption of conservative transport. A crosscheck of the isotope data in  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  plots revealed no significant biases in the tests. On the other hand, the snowmelt's EC breakthrough suffered from a slight retardation due to ion exchange and mineral reactions.

**Keywords** Stable isotopes · Tracer tests · Deuterium · Oxygen-18 · Snowmelt

### Introduction

Tracer tests are powerful and widely used methods to characterize the hydrogeological subsurface. Besides the detection of flow paths and structures, tracer tests are used to determine, among others, residence times and transport parameters (e.g., Käss 2004). The hydrogeologist can choose from a wide selection of tracer substances, for example salts such as sodium

chloride (NaCl), (non-)fluorescent dyes (e.g., uranine, brilliant blue), colloids (e.g., microspheres) as well as isotopes (e.g., krypton-85; e.g., Käss 2004). Commonly, tracers in hydrology are assumed to be 'ideal' if their transport behaviour is equivalent to the water flow. This assumption is probably most acceptable for the stable isotopes of the water molecule elements, i.e., hydrogen H and oxygen O, as they represent the transport medium water  $\text{H}_2\text{O}$  itself (e.g., Koeniger et al. 2010).

Measurements of naturally occurring stable isotope signatures can provide useful information about the hydro(geo)logy of a catchment (Clark and Fritz 1997). These environmental tracer studies are dealing with, among others, the quantification of groundwater flow and discharge including bidirectional surface-water interactions (e.g., Fette et al. 2005), the tracing of infiltration processes in the vadose zone (e.g., Adomako et al. 2015) and subsequently the estimation of recharge rates (e.g., Blasch and Bryson 2007) as well as the determination of flow and transport parameters (e.g., Sprenger et al. 2015). With focus on catchments in alpine regions, some remarkable studies (e.g., Schmieder et al. 2016; Meng et al. 2015; Ahluwalia et al. 2013; Earman et al. 2006) employed environmental isotopes for quantifying the contribution of seasonally occurring snowmelt to the total groundwater recharge. This

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10040-018-01917-6>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Martin Binder  
martin.binder@tu-dresden.de

<sup>1</sup> Institute of Groundwater Management, Department of Environmental Sciences, Technische Universität Dresden, Bergstraße 66, 01069 Dresden, Germany

<sup>2</sup> Department Monitoring and Exploration Technologies, UFZ-Helmholtz Centre for Environmental Research, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, Germany

<sup>3</sup> Department of Geosciences, University of Tübingen, Hölderlinstraße 12, 72076 Tübingen, Germany

hydrograph separation method requires significant isotopic differences between pre-event and event water as well as advanced knowledge about their spatial and temporal distribution and about contributions of other sources (e.g., surface storage, vadose zone; Klaus and McDonnell 2013).

Artificial isotope labelling is an alternative for sites not fulfilling these requirements or when the research question directly requires the active injection of tracers. For this, the isotope signature is commonly shifted by equilibration with deuterium oxide ( $^2\text{H}_2\text{O}$ , also known as  $\text{D}_2\text{O}$ ) or water- $^{18}\text{O}$  ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ), i.e., artificially  $^{18}\text{O}$ -enriched water.  $^2\text{H}_2\text{O}$  has been applied to the vadose zone (e.g., Beyer et al. 2015; Mali et al. 2007), porous aquifers, fractured rock aquifers and karstic aquifers before (e.g., Becker and Shapiro 2000; Luhmann et al. 2012; Maloszewski et al. 1999). In direct contrast,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  has been employed in a very limited number of field-scale experiments only, mainly owing to the high price and limited availability of the material (e.g., Koeniger et al. 2010). Besides, the intended area of application for artificial pure  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  is human medicine, e.g., as a critically needed component for the synthesis of  $^{18}\text{F}$ -fluorodesoxyglucose (e.g., Yu 2006), among others, required for positron emission tomography (cancer diagnosis, e.g., Ben-Haim and Eli 2009). Hence, the excessive use of pure  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  for hydro(geo)logical applications should be avoided.

The objective of this work is to provide a cost-effective alternative to the use of pure  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . It is shown that collected precipitation water (in this study: snowmelt) can be easily applied as an actively injected, but naturally labelled, dual isotope tracer solution, which means that the hydro(geo)logist can employ  $^{18}\text{O}$  for artificial tracer tests without wasting precious resources. As numerous studies before demonstrated the water isotopes' conservativeness in aquifers, this should also apply for the artificial injection of snowmelt. However, being virtually distilled water with low ionic strength, snowmelt provides another traceable signal—a very low electrical conductivity (EC)—therefore, the investigation focuses on the combined usage of  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and EC. Firstly, column tracer tests under controlled experimental conditions and with well-defined test sediments are described. Secondly, a push-drift-pull tracer test with uranine-labelled snowmelt was performed to demonstrate the 'active snowtracer' approach on small field-scale under real-world conditions.

## Theoretical background

### Natural occurrence of water stable isotopes and snowmelt processes

The water molecule  $\text{H}_2\text{O}$  can exist in multiple versions based on either stable or radioactive hydrogen and oxygen isotopes with different abundancies (e.g., Coplen and Shrestha 2016).

Here, all stable molecule compositions except  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  (most abundant water molecule),  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$  and  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  can be ignored in hydro sciences due to their extremely low natural abundancies (e.g., CIAAW 2015; Coplen and Shrestha 2016; Dansgaard 1964). Small mass differences due to different isotopic compositions result in slightly differing water molecule velocities and reaction rates, which leads to isotopic fractionation during meteorologically induced phase-change processes such as evaporation (e.g., Mook and de Vries 2001). The fractionation rate mainly depends on temperature during phase change and, combined with secondary effects (continentality, latitude and altitude), results in regional, seasonal and water-type-specific stable isotope signatures (e.g., Clark and Fritz 1997). On a global scale, isotope signature values for naturally occurring waters can cover an approximate range of  $\Delta(\delta^2\text{H}) = 400\text{‰}$  for hydrogen and  $\Delta(\delta^{18}\text{O}) = 40\text{‰}$  for oxygen (Dansgaard 1964).

Especially snow and meltwater samples are "considerably depleted [...] as compared to the annual mean of precipitation and groundwater" (Kendall and McDonnell 1998) mainly due to lower condensation temperatures during formation of solid precipitation, i.e., snow or hail. The isotopic stratification in new snow covers typically reflects the fluctuations of single precipitation events. Complex processes within the snowpack (recrystallization of snow grains, water-vapour-diffusion in the pore spaces, evaporation in the top layer due to solar radiation, snowmelt percolation to the lower layers) as well as external influences (wind, additional rainfall on the snow) can eventually lead to an isotopic homogenization over time (e.g., Stichler and Schotterer 2000; van der Wel et al. 2015). Besides, a significant enrichment of the snowpack in direct exposure to the atmosphere typically occurs during the melting due to a preferential release of lighter isotopes (e.g., Gustafson et al. 2010; Taylor et al. 2001). To estimate the isotopic signatures of the snowmelt and the remaining snowpack, a wide set of analytical models can be employed (e.g., Lee et al. 2010; Taylor et al. 2001).

The natural infiltration of snowmelt via the vadose zone is delayed due to the storage of the snow on the ground surface and often accompanied by isotopic fractionation due to, e.g., soil water evaporation (Adomako et al. 2015), while isotope signatures typically remain stable within aquifer systems, aside from mixing effects with other sources (Leibundgut et al. 2009).

### Methods of stable isotope measurement and linear isotope mixing models

Stable isotope analysis (e.g., Isotope Ratio Mass Spectroscopy (IRMS) or laser-based spectrometers) focuses on the determination of the relative ratios between rare and abundant isotopes, i.e., the abundancy ratios (here:  $^2\text{H}/^1\text{H}$  for hydrogen and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  for oxygen). Obtained ratios are recalculated to Delta



notations  $\delta^2\text{H}$  for hydrogen and  $\delta^{18}\text{O}$  for oxygen, both given in parts per thousand (‰). Hereby, Eq. (1) (for  $\delta^2\text{H}$ ) and Eq. (2) (for  $\delta^{18}\text{O}$ ) are used for normalizing the values between two international standards: Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW2) and Standard Light Antarctic Precipitation (SLAP2; e.g., Mook and de Vries 2001):

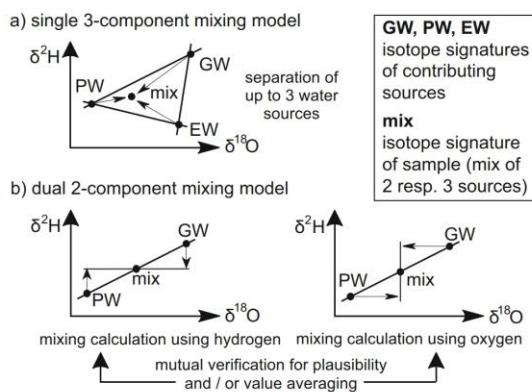
$$\delta^2\text{H} = \frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{Sample}} - (^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{VSMOW2}}}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{SLAP2}} - (^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{VSMOW2}}} \times \delta^2\text{H}_{\text{SLAP2}} \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Sample}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW2}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SLAP2}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW2}}} \times \delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP2}} \quad (2)$$

Here,  $\delta^2\text{H}_{\text{SLAP2}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP2}}$  are the Delta notations of SLAP2 and equal to  $-55.50$  and  $-427.5$ ‰ vs. VSMOW2, respectively. The Delta notations of VSMOW2, i.e.,  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW2}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW2}}$  are both set to  $0.0$ ‰ by definition.

The samples in this study were analysed using a high temperature pyrolysis furnace (HEKAtech) coupled to a high precision IRMS system (Thermo Fisher Scientific). Three internal laboratory standards were periodically analysed alongside the samples and mean IRMS precision was better than  $\pm 1.0$ ‰ for  $\delta^2\text{H}$  and  $\pm 0.15$ ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ .

In a dual isotope system without concentration dependencies and with negligible fractionation processes (e.g., due to reactions), a simplified linear isotope mixing model approach can be employed to distinguish between up to three different water sources contributing to a sample (e.g., Phillips et al. 2005). A possible scenario (Fig. 1a) is the separation of natural groundwater (GW), tracer water (here: precipitation water, PW) and a known extraneous water (EW). In the case described in this article, mixture information of two components can be evaluated independently from each other and used as a mutual plausibility check (Fig. 1b).



**Fig. 1** Linear dual isotope mixing models for using precipitation waters (PW) as active tracers in groundwater (GW) systems: **a** with and **b** without inclusion of extraneous waters (EW)

This 'quality control' can be done graphically using a  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  plot (e.g., Schmieder et al. 2016); if a sample is not scattered along the direct connection line spanned by the tracer and background signatures, then an (unknown) extraneous water source may have biased the test or the samples are corrupted. Alternatively, the respective water fractions can be calculated for each isotope system and compared to each other. Assuming known isotope signatures of the sample and both contributing sources (GW and PW), Eqs. (3)–(6) can be used (here: 2-component system, e.g., Phillips et al. 2005).

$$X_{Z,\text{Mix}} = f_{Z,\text{GW}} \times X_{Z,\text{GW}} + f_{Z,\text{PW}} \times X_{Z,\text{PW}} \quad (3)$$

$$1 = f_{Z,\text{GW}} + f_{Z,\text{PW}} \quad (4)$$

$$X_{Z,i} = \frac{R_{Z,i}}{R_{Z,i} + 1} \quad (5)$$

and

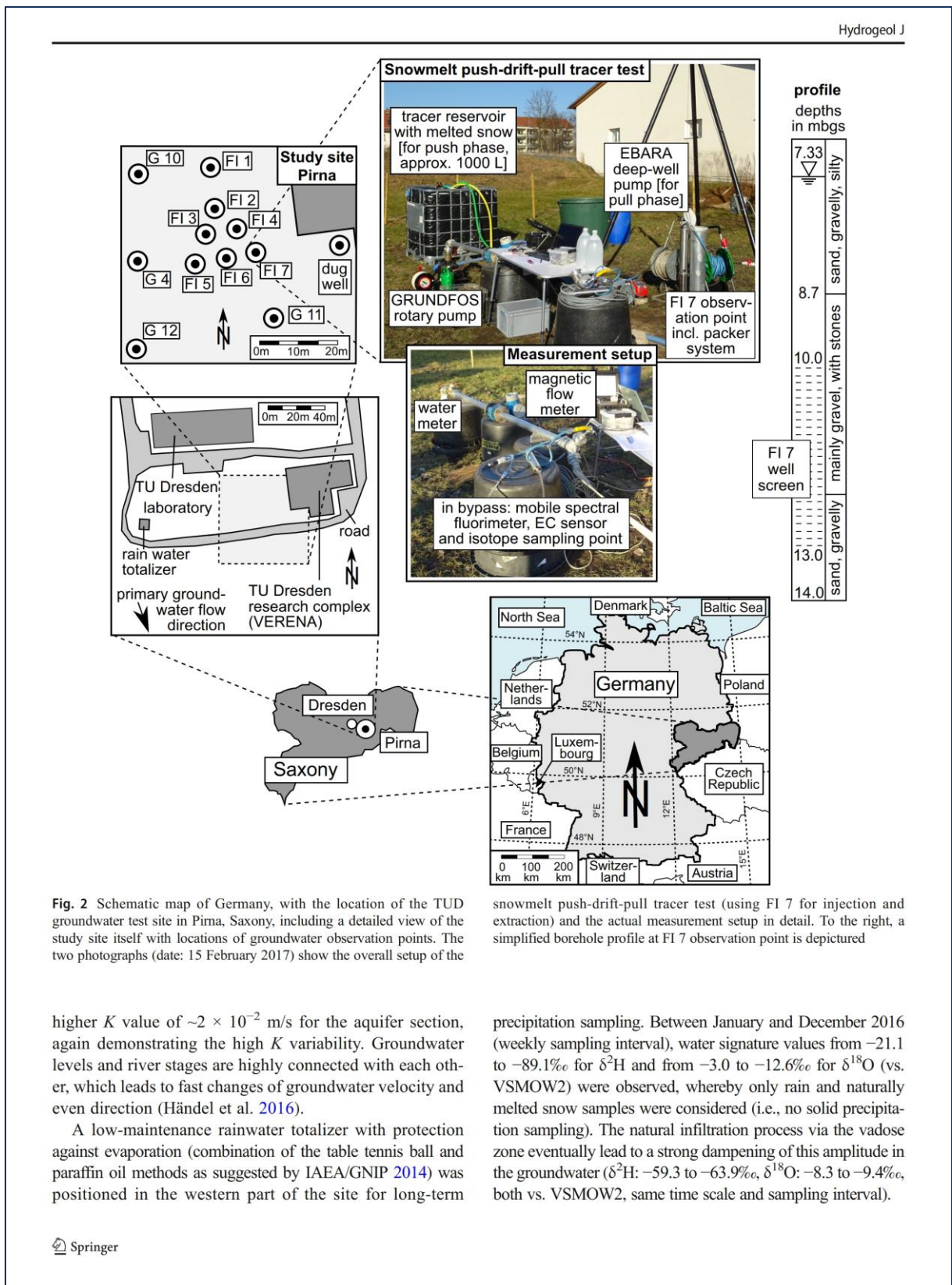
$$R_{Z,i} = (\delta Z_i + 1) \times R_{Z,\text{VSMOW2}} \quad (6)$$

Here,  $Z$  denotes the respective element (H or O).  $X_{Z,i}$  (given as percentage by the number of atoms in a mixture, atom-%) is the abundance of the rare isotope of element  $Z$  in the volumetric fraction  $f_i$  (with  $i$  being GW or PW), while  $R_{Z,i}$  and  $\delta Z_i$  are the abundance ratios of a specific isotope in this fraction and its Delta notation.  $X_{Z,\text{mix}}$ ,  $R_{Z,\text{mix}}$  and  $\delta Z_{\text{mix}}$  belong to the final mixture.

## Experimental design for laboratory and field tests

### Study site description

A fluvial groundwater test site of Technische Universität Dresden (TUD) located in Pirna, Saxony, Germany—see Fig. 2, coordinates:  $50^\circ 57' 57''\text{N}$  and  $13^\circ 55' 25''\text{E}$  (centre of test site),  $\sim 20$  km southeast of Dresden—was chosen as the study site. It was originally established to observe bidirectional interactions with the nearby Elbe River and is equipped with 1" and 5" ( $\sim 2.5$  and  $\sim 12.7$  cm) groundwater observation wells labelled G and FI (see Fig. 2). Extensive investigations, including sieve analyses, direct-push (DP) injection logs and DP slug tests performed by Dietze and Dietrich (2012), indicate a highly heterogeneous lithology with a permeable lower section (mainly gravel and sand) and an overlying much less permeable section of varying thicknesses (sand, silt and gravel). Hydraulic conductivity ( $K$ ) values based on the sieve analyses (Dietze and Dietrich 2012) vary over a large range from  $\sim 1.5 \times 10^{-3}$  m/s (aquifer section) to  $\sim 2.5 \times 10^{-7}$  m/s (overlying section), while a short-term pumping test at FI 7 resulted in a significantly





### Sediment and water sample collection

For the laboratory experiments (see section ‘[Laboratory testing comparing snowmelt isotopes and EC](#)’), two test sediments were mixed using materials obtained from a gravel and sand pit next to the study site for the aim of getting representative samples for the region. The first test substrate, a poorly graded sand with a small silt/clay fraction (hereafter called ‘sand with fines’) is intended to mimic the overlying less permeable section, while the focus of the second test substrate (well graded gravel with sand, hereafter called ‘sandy gravel’) is the aquifer section itself (Table 1).

In the nearby city of Dresden, ~1 m<sup>3</sup> of snowmelt, hereafter called ‘Dresden snow’, was gathered on 2 January 2017 almost immediately after a snowfall event. For this, ~9 m<sup>3</sup> of fresh snow was collected over an area of ~1,500 m<sup>2</sup> (coordinates: 51°1’40”N and 13°43’49”E) and melted in a foil-covered basin. This procedure, with reduced atmospheric contact, kept the isotopic shift (enrichment due to the melting process) at a minimum, and conserved the original isotope signature as much as possible. A small portion of the snowmelt was applied in the laboratory experiment (see section ‘[Laboratory testing comparing snowmelt isotopes and EC](#)’), while the majority was applied as tracer in the field experiment (see section ‘[Field-scale applicability test](#)’). Similarly, groundwater was extracted from observation well FI 5 at the study site, hereafter called ‘Pirna groundwater’, to function as the background solution in the laboratory experiments and as chaser in the field-scale push-drift-pull tracer test.

### Laboratory testing comparing snowmelt isotopes and EC

To assess the combined migration performance of snowmelt in respect to  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and EC under controlled experimental conditions, two laboratory-scale tracer experiments were realized. For this, two columns (inner diameter: 7 cm, length: 40 cm) were filled with the aforementioned sediments under fully water-saturated conditions. Subsequently, each setup

was equipped with an EC sensor (flow-through cell, WTW) followed by an automatic system for isotope sampling and placed in a separate laboratory fridge (Liebherr, Viessmann) to simulate groundwater temperatures (~10.5 °C ± 0.5 K). Initially, both sediments were continuously flushed with Pirna groundwater until full ionic equilibrium between pore water and sediment was achieved (stagnant EC at column effluent end, ~20 total pore volumes exchanged). In the first test run, NaCl (~3.3 g/L) was employed as the EC-based reference tracer (see Table 2). After another resaturation period with Pirna groundwater (to restore the initial equilibrium conditions), the Dresden snow sample was injected (see also Table 2). The tracer propulsion was realized using a high-precision peristaltic pump (ISMATEC). Note that the flow rate was increased in the sandy gravel experiments (compared to the less conductive sand-with-fines sample) taking the significant  $K$  value difference into account (see Table 3 for further details). Isotope values of the samples taken were analysed using the IRMS setup mentioned in the theory section, and afterwards graphically checked for plausibility as described earlier. A final check regarding conservativeness was performed by inverse parameter estimation based on all observed breakthrough curves (BTCs)—for details, please refer to section S1 of the electronic supplementary material (ESM).

### Field-scale applicability test

Single borehole tracer tests are efficient tools for small-scale exploration and solute transport assessment (e.g., Kim et al. 2004). Here, a common approach is the push-drift-pull tracer method, which consists of up to four successive phases (e.g., Hebig et al. 2015). Firstly, the tracer is injected into the aquifer together with a well-defined amount of water (push), optionally followed by the injection of unlabelled water (chaser). Subsequently, the tracer is transported with natural groundwater flow (drift). Depending on the test’s scope and the parameters intended to be assessed, this phase can be skipped; however, it is quite common to wait until most of the applied tracer mass has entered the aquifer (if not already realized by the chaser). Finally, the former injection well is used for water extraction and concentration measurement (pull).

Using the described method, the collected Dresden snow additionally labelled with uranine was directly injected into the subsurface at the study site and extracted afterwards. Uranine was chosen instead of NaCl (as in the column studies) to enable capturing the low EC of snowmelt as additional tracer information within the same test. The initial difference of the isotope signatures between the snowmelt and groundwater were  $\Delta(\delta^2\text{H}) = 61.0\text{‰}$  and  $\Delta(\delta^{18}\text{O}) = 8.2\text{‰}$ , respectively, while the EC difference was ~486  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (see Table 4).

**Table 1** Test sediment composition and characteristics

Sediment label	Sand with fines	Sandy gravel
Gravel content (mass fraction, m%)	3	63 <sup>a</sup>
Sand content (m%)	90	37
Silt/clay content (m%)	7	0
Non-uniformity factor $d_{60}/d_{10}$ (–)	5	2
$K$ value <sup>b</sup> (m/s)	$1.5 \times 10^{-6}$	$7.3 \times 10^{-3}$
Total porosity (volume fraction, %)	29.1	36.2

<sup>a</sup> Mainly fine gravel

<sup>b</sup> Mean value from Darcy experiments referenced to 10 °C



**Table 2** Tracer types and measured parameters in the column tracer experiment

Test scenario	Measured parameter and unit	Tracer	Background: sand with fines	Background: sandy gravel
Pirna groundwater, equilibrated with ~3.3 g/L NaCl	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	6,710	545	546
Snowmelt (Dresden snow)	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs. VSMOW2)	-122.3	-61.3	-61.7
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW2)	-16.5	-8.3	-8.7
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	42.7	542	543

Although a comparable modification of the isotope ratio can be achieved quite easily and inexpensively for  $\delta^2\text{H}$  by adding ~11 ml  $^2\text{H}_2\text{O}$  (purity of 99.9 atom-%, ~10 USD/ml or less) to 1 m<sup>3</sup> injection water,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  with comparable purities is noticeably more expensive. The price range for  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (98 atom-%, ~17 ml/m<sup>3</sup> required) starts approximately one order of magnitude higher (the lowest rate found was ~80 USD/ml). Hence, minimum hypothetical material costs would be ~1,500 USD (excl. VAT, regionally available distributor, October 2018) for 1 m<sup>3</sup> of  $^2\text{H}$ - and  $^{18}\text{O}$ -enriched injection water.

Observation point FI 7 was used for both injection and extraction (5" inner diameter, screened from 10 to 13 m below surface level, see Fig. 2). Due to the relatively large well diameter and the gravel-filled well annulus, a chaser was applied to force the tracer out of the direct vicinity of the observation point. Water injection/extraction were realized using a rotary pump (Grundfos) and a deep-well submersible pump (Ebara), respectively. Pumping rates were determined using a magnetic flow meter (Endress+Hauser) plus a mechanical water meter (Metron), while several pressure sensors (Solinst) with data logging function were employed to record groundwater levels at surrounding observation points (Fig. 2). More information about the hydraulic and geometrical parameters is listed in Table 5. Isotope samples were analysed using the IRMS method, while uranine fluorescence and EC were determined using a flow-through field spectral fluorimeter (Albilis) and a flow-through EC sensor (WTW), respectively.

Besides the evaluation via a  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  plot, all captured BTCs were evaluated for plausibility by reproducing them with a three-dimensional (3D) numerical flow and transport

model. Thereby, the combined information of all tracer components was used as constraint; for details, please refer to section S2 of the [ESM](#).

## Results and discussion

### Breakthrough behaviour of snowmelt in the laboratory experiments

Delta notation isotope values of the samples taken at the column outflows are shown in Fig. 3 (temporal behaviour and  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  plot) and as normalized BTCs in Fig. 4 (using Eqs. 3–6). Note that time is normalized to total pore volumes exchanged. As expected, the observed BTCs of both stable isotope-based tracer components of the snowmelt are nearly equivalent to each other (slight deviations from the theoretical values, see  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  plot) and to the BTC of NaCl (with only slight differences regarding the slope). In contrast, a significantly lower peak as well as a stronger tailing of the snowmelt EC can be observed, especially for the sand-with-fines sample. This may be explained by ion exchange directed from the sediment to the snowmelt filled pores in combination with mineral reactions, i.e., dissolution and precipitation.

Assuming the snowmelt water isotopes' conservativeness within the laboratory experiments and taking the good match of the isotope BTCs with the NaCl BTC as well as the narrow bandwidth of the inversely optimized parameters (see section S1 of the [ESM](#)) into account, these first results support the postulated hypothesis, that snowmelt is a valid substitute for classical tracer substances including  $^2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Besides, the isotopic shift during breakthrough of snowmelt

**Table 3** Further setup parameters for the column experiments

Sediment/column label	Sand with fines	Sandy gravel
Application mode	Step 1: 24-h tracer injection; step 2: continuous injection of Pirna groundwater	Continuous tracer injection
Test duration	~7 days	~4 h (until full breakthrough)
Sampling interval	~8 h	12 min
Darcy velocity (m/day)	0.06–0.07	1.72–1.79

**Table 4** Experimental setup of the push-drift-pull tracer test at the study site in Pima. Physicochemical properties and isotopic signatures

Measured parameter and unit	Tracer (snowmelt)	Background/chaser (groundwater)
$\delta^2\text{H}$ (‰ vs. VSMOW2) <sup>a</sup>	−122.9 to −123.8	−61.6 to −62.1
$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW2) <sup>a</sup>	−16.6 to −16.8	−8.3 to −8.6
EC (μS/cm)	45.2	531
Uranine concentration (mg/L)	2.4	< 0.001

<sup>a</sup> Range based on three separate samples each

is directed to a more depleted isotope signature, which allows for realizing an inverse tracer signal (relative to artificially enriched waters) which may be of interest for a more complex series of tracer tests. Similarly, the snowmelt's EC can be considered as an inverse signal (compared to typical background EC values) as well. However, if EC itself is used as constraint for parameter estimation, possible biases by the aforementioned reactive processes must be considered.

#### Field-scale applicability test with snowmelt

The isotope ratios for hydrogen and oxygen measured in the samples taken during the pull phase of the field-scale experiment in Pima are presented in Fig. 5 (Delta notation values including IRMS precision, quality control via  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  plot) as well as in Fig. 6 (normalized values) in comparison to the EC and uranine fluorescence.

From start to the peak value of the BTC, a clear isotopic depletion in the samples can be observed for  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ , as expected followed by an enrichment after the peak. Only small differences between  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  breakthrough exist

(see also the samples' positions in the  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  plot), mainly due to measurement and sampling uncertainties. At the tracer peak, isotope values of −85.8‰ for  $\delta^2\text{H}$  and −11.7‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  (both vs. VSMOW2) were observed, which equals ~39% of the initial amplitudes of  $\Delta(\delta^2\text{H}) = 61.0‰$  and  $\Delta(\delta^{18}\text{O}) = 8.2‰$ . Hence, the signal-to-noise ratios between the observed peak and the precision of the used IRMS setup were ~24 ( $\delta^2\text{H}$ ) and ~21 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) which results in a quite good and reliable resolution (see Figs. 5 and 6). Small discrepancies between the last samples and initial background isotope signature indicate that either the recovery of the tracer was not finished completely or that the spatial distribution of the background signature was not constant. Although the normalized peak concentration of the uranine breakthrough (see Fig. 6) is slightly smaller than observed for the isotopes, the rest of the BTC (especially the tailing) matches quite well. Note that the normalized uranine concentration is given in a pH-value-corrected form (according to Käss 2004), as the pH value of the snowmelt tracer (6.7–6.9) differs slightly from the background value (mean pH value of the groundwater in Pima is ~6.3). Here, online logging without pH-value correction led to an actual fluorescence loss of 20–30%. For the breakthrough

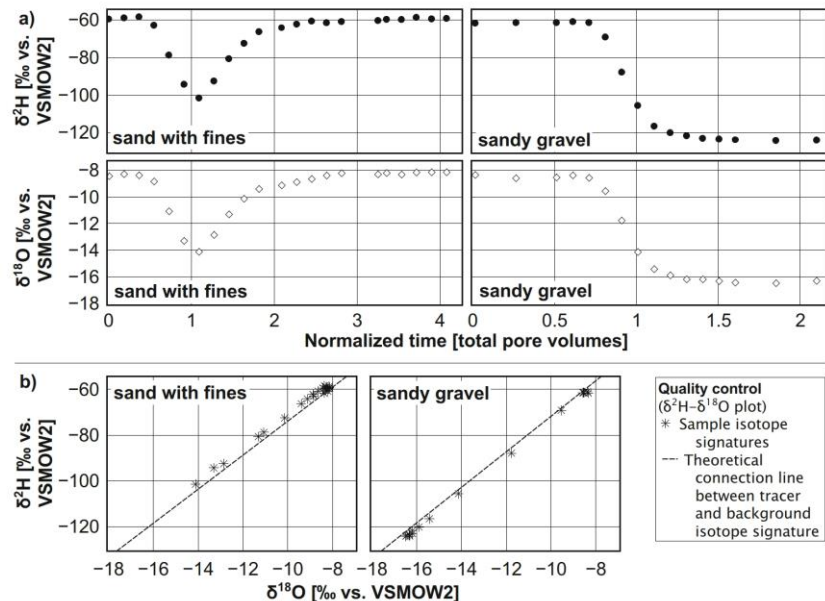
**Table 5** Experimental setup of the push-drift-pull tracer test at study site in Pima. Hydraulic and geometrical parameters

Parameter group	Parameter and unit	Value
Push phase/tracer injection	Volume (m <sup>3</sup> )	1.05
	Rate (m <sup>3</sup> /h)	~9.2
	Duration (h)	0.11
Chaser injection	Volume (m <sup>3</sup> )	0.5
	Rate (m <sup>3</sup> /h)	~6.3
	Duration (h)	0.08
Drifting phase	Duration (h)	2.01
Pull phase/water extraction	Volume (m <sup>3</sup> )	15.5
	Rate (m <sup>3</sup> /h)	~10.2
	Duration (h)	1.51
	Drawdown (cm)	~9
Aquifer	Thickness (m)	~4 <sup>a</sup>
	Hydraulic gradient (–)	~5 × 10 <sup>−4</sup>
	Hydraulic conductivity (m/s)	~1.5 × 10 <sup>−3</sup> to ~2 × 10 <sup>−2</sup>

<sup>a</sup> Upper 1 m of aquifer not screened at observation point FI 7



**Fig. 3** **a** Temporal behaviour of  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  captured at the column outflows and **b** initial quality control via a  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  plot. IRMS precision is not shown due to the small values. The shown isotope data is available via figshare (Binder et al. 2018)



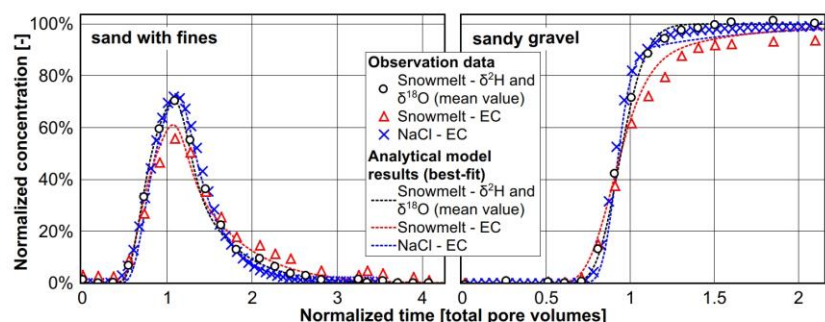
of the snowmelt's EC, significantly smaller peak values were observed in the BTC, eventually leading to a smaller apparent tracer recovery rate. Again, mineral reactions combined with ion exchange are possible explanations for this observation; however, if referenced to the maximum observed value instead of the initial tracer value (not shown in a diagram), all BTCs are almost congruent.

Complementary to the laboratory findings, the observations in the small field-scale experiment in Pima confirm the assumption of a conservative transport behaviour of snowmelt's  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  to be valid also for active injections on the field scale. This rating is given based on the good match between both isotope components (as well as with the uranine breakthrough) and the inversely determined transport parameters (see section S2 of the [ESM](#)).

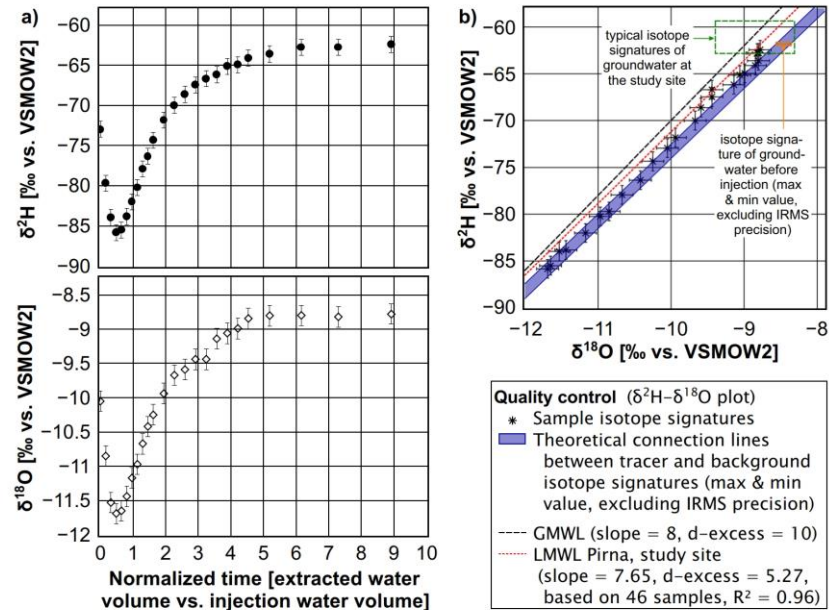
## Conclusions and outlook

The snowmelt applications realized in this study show a quite conservative behaviour comparable to the established tracer substances NaCl (laboratory experiment) and uranine (field-scale experiment, including pH correction), shown by almost congruent BTCs. This is particularly true for the isotope components. Hence, precipitation water (here: snowmelt) can be used as an active and comparably inexpensive dual isotope tracer for laboratory and field-scale applications. Although subject to slight modifications caused by, among others, mineral reactions resulting in reduced peak values and reduced apparent recovery rates relative to the other tracer signals, the snowmelt's EC signal can hereby serve as a still quite

**Fig. 4** Normalized isotope breakthrough curves (BTCs) of Dresden snow captured at the column outflows in comparison with the snowmelt's EC and with NaCl. For better visibility, the isotope BTCs (as well as the model simulations) are shown in combined form due to very small differences. Only selected EC values are shown. This figure's data is also available via figshare (Binder et al. 2018)



**Fig. 5** **a** Temporal behaviour of  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  including IRMS precision captured at the extraction well FI 7 during the pull phase of the field-scale experiment. **b** Scatter plot showing the samples'  $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$  data as well as the connection lines spanned by tracer and background. Local/Global Meteoric Water Lines (LMWL/GMWL) are shown for reference. The shown isotope data is available via figshare (Binder et al. 2018)

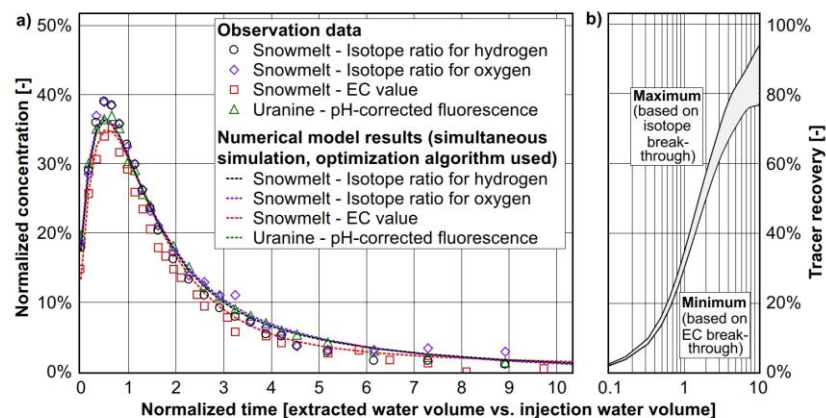


reasonable and easy-to-measure indicator for the breakthrough to purposefully select samples for later analysis of the more conservative stable isotope signature. This will help to keep the actual number of analyses within the scope of what is economically and technically feasible, at least if a continuously measuring on-site technique such as laser-based spectrometry (e.g., Berman et al. 2009) is not available.

A clear advantage of the proposed tracer method (compared to previous environmental isotope tracer studies and applications with common tracer substances such as dyes) is the detailed knowledge about the tracer input function

combined with the conservative stable isotope tracer information. Large amounts of tracer water can be gained quite easily and economically. At the same time, the snow sampling procedure is a limitation as collection is only possible during snowfall season and atmospheric contact must be avoided during the snowmelt process to conserve the signature difference. However, snow can be collected in advance, melted and stored, which enables the application of a snowmelt tracer experiment also during summer time. On condition that the snow is not affected in its water quality during the sampling process (e.g., by using a cleaned collection area) or if the snowmelt is properly

**Fig. 6** **a** Normalized isotope data ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) during breakthrough of Dresden snow measured at extraction well FI 7 in comparison with the snowmelt's EC and with uranine fluorescence (corrected with respect to the pH value). **b** Bandwidth of tracer recovery rates. This figure's data is available via figshare (Binder et al. 2018)





treated, the active snowtracer may also be used in areas with increased requirements (e.g., water protection areas), as no toxic or aesthetic impairments should occur.

More research should be done with respect to the modifications of the EC signal. Here, detailed knowledge about the reactive processes may be of interest for a characterization of the porous media. Besides that, further investigations should also be done with respect to other naturally occurring water sources (e.g., rain, surface water, water from alpine or arctic regions) and other sediment types. For both cases, hydrogeochemical modelling should be done to assess possible interactions between injection water quality and groundwater.

**Acknowledgements** Henning Prommer, Adam Siade, Christian Engelmann, Elisabeth Simon and Patricia Stock are acknowledged and thanked for their participation in scientific discussions with the authors. We would also like to thank various members of the Institute of Groundwater Management and the INOWAS junior research group (both at TUD) for their technical and logistic support. Besides that, we would like to thank Lorenz Staub for his contribution to the sampling campaigns in Pima.

**Funding information** This study was funded by the German Research Foundation (grants BU 3083/3-1, LI 727/24-1, DI 833/17-1 and INST 269/436-1 FUGG). Travel funding in context with a research stay at the University of Western Australia (greatlipid4all project ID 2016\_55) was realized by the Graduate Academy of TUD as well as by the German Academic Exchange Service.

**Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

## References

- Adomako D, Gibrilla A, Maloszewski P, Ganyaglo SY, Rai SP (2015) Tracing stable isotopes ( $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) from meteoric water to groundwater in the Densu River basin of Ghana. *Environ Monit Assess* 187:264. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4498-2>
- Ahluwalia RS, Rai SP, Jain SK, Kumar B, Dobhal DP (2013) Assessment of snowmelt runoff modelling and isotope analysis: a case study from the western Himalaya, India. *Ann Glaciol* 54(62):299–304. <https://doi.org/10.3189/2013AoG62A133>
- Becker MW, Shapiro AM (2000) Tracer transport in fractured crystalline rock: evidence of nondiffusive breakthrough tailing. *Water Resour Res* 36(7):1677–1686. <https://doi.org/10.1029/2000WR900080>
- Ben-Haim S, Ell P (2009) 18F-FDG PET and PET/CT in the evaluation of cancer treatment response. *J Nucl Med* 50(1):88–99. <https://doi.org/10.2967/jnumed.108.054205>
- Berman ESF, Gupta M, Gabrielli C, Garland T, McDonnell JJ (2009) High-frequency field-deployable isotope analyzer for hydrological applications. *Water Resour Res* 45(10):W10201. <https://doi.org/10.1029/2009WR008265>
- Beyer M, Gaj M, Hamutoko JT, Koeniger P, Wanke H, Himmelsbach T (2015) Estimation of groundwater recharge via deuterium labelling in the semi-arid Cuvelai-Etoshia Basin, Namibia. *Isot Environ Healt S* 51(4):533–552. <https://doi.org/10.1080/10256016.2015.1076407>
- Binder M, Tritschler F, Burghardt D, Klotzsch S, Dietrich P, Liedl R, Händel F (2018) Snow tracer: observation and model simulations for laboratory and field experiments. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.6194150>. Accessed December 2018
- Blasch KW, Bryson JR (2007) Distinguishing sources of ground water recharge by using  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . *Groundwater* 45(3):294–308. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2006.00289.x>
- CIAAW (2015) Natural variations of isotopic abundances. Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights of the International Union of Pure and Applied Chemistry. <http://ciaaw.org/natural-variations.htm>. Accessed 2 November 2018
- Clark ID, Fritz P (1997) Environmental isotopes in hydrogeology. CRC, Boca Raton, LA, 328 pp
- Coplen TB, Shrestha Y (2016) Isotope-abundance variations and atomic weights of selected elements. *Pure Appl Chem* 88(12):1203–1224. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-0302>
- Dansgaard W (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16(4):436–468. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v16i4.8993>
- Dietze M, Dietrich P (2012) Evaluation of vertical variations in hydraulic conductivity in unconsolidated sediments. *Groundwater* 50(3):450–456. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2011.00854.x>
- Earman S, Campbell AR, Phillips FM, Newman BD (2006) Isotopic exchange between snow and atmospheric water vapor: estimation of the snowmelt component of groundwater recharge in the south-western United States. *J Geophys Res* 111:D09302. <https://doi.org/10.1029/2005JD006470>
- Fette M, Kipfer R, Schubert CJ, Hoehn E, Wehrli B (2005) Assessing river–groundwater exchange in the regulated Rhone River (Switzerland) using stable isotopes and geochemical tracers. *Appl Geochem* 20:701–712. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.11.006>
- Gustafson JR, Brooks PD, Molotch NP, Veatch WC (2010) Estimating snow sublimation using natural chemical and isotopic tracers across a gradient of solar radiation. *Water Resour Res* 46:W12511. <https://doi.org/10.1029/2009WR009060>
- Händel F, Binder M, Dietze M, Liedl R, Dietrich P (2016) Experimental recharge by small-diameter wells: the Pima, Saxony, case study. *Environ Earth Sci* 75:930. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5701-7>
- Hebig KH, Zeilfelder S, Ito N, Machida I, Manui A, Scheytt TJ (2015) Study of the effects of the chaser in push-pull tracer tests by using temporal moment analysis. *Geothermics* 54:43–53. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2014.11.004>
- IAEA/GNIP (2014) AEA/GNIP precipitation sampling guide, version 2.02. Global Network of Isotopes in Precipitation & International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria
- Käss W (2004) Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 9: Geohydrologische Markierungstechnik [Textbook of geohydrological marking and tracing techniques, vol 9, 2nd edn.]. Borntraeger, Berlin, Germany, 557 pp
- Kendall C, McDonnell JJ (eds) (1998) Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 839 pp
- Kim Y, Istok JD, Semprini L (2004) Push-pull-tests for assessing in situ aerobic co-metabolism. *Groundwater* 42(3):329–337. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02681.x>
- Klaus J, McDonnell JJ (2013) Hydrograph separation using stable isotopes: review and evaluation. *J Hydrol* 505:47–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.09.006>
- Koeniger P, Leibundgut C, Timonthy L, Marshall JD (2010) Stable isotopes applied as water tracers in column and field studies. *Org Geochem* 41:31–40. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.07.006>
- Lee J, Feng X, Faiia A, Posmentier E, Osterhuber R, Kirchner J (2010) Isotopic evolution of snowmelt: a new model incorporating mobile and immobile water. *Water Resour Res* 46(11):W11512. <https://doi.org/10.1029/2009WR008306>



- Leibundgut C, Maloszewski P, Külls C (2009) Tracers in hydrology. Wiley, Chichester, UK, 448 pp
- Luhmann AJ, Covington MD, Alexander SC, Chai SY, Schwartz BF, Groten JT, Alexander Jr. C (2012) Comparing conservative and nonconservative tracers in karst and using them to estimate flow path geometry. *J Hydrol* 448–449:201–211. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.04.044>
- Mali N, Urbanc J, Leis A (2007) Tracing of water movement through the unsaturated zone of a coarse gravel aquifer by means of dye and deuterated water. *Environ Geol* 51:1401–1412. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0437-4>
- Maloszewski P, Herrmann A, Zuber A (1999) Interpretation of tracer tests performed in fractured rock of the Lange Bramke basin, Germany. *Hydrogeol J* 7:209–218. <https://doi.org/10.1007/s100400050193>
- Meng Y, Liu G, Li M (2015) Tracing the sources and processes of groundwater in an alpine Glacierized region in Southwest China: evidence from environmental isotopes. *Water* 7(6):2673–2690. <https://doi.org/10.3390/w7062673>
- Mook WG, de Vries JJ (2001) Introduction: theory, methods, review. In: *Environmental isotopes in the hydrological cycle, vol 1: principles and applications*. UNESCO and IAEA, Paris and Geneva, 185 pp
- Phillips DL, Newsome SD, Gregg JW (2005) Combining sources in stable isotope mixing models: alternative methods. *Oecologia* 144: 520–527. <https://doi.org/10.1007/s00442-004-1816-8>
- Schmieder J, Hanzer F, Marke T, Garvelmann J, Warscher M, Kunstmann H, Strasser U (2016) The importance of snowmelt spatiotemporal variability for isotope-based hydrograph separation in a high-elevation catchment. *Hydrol Earth Syst Sci* 20:5015–5033. <https://doi.org/10.5194/hess-20-5015-2016>
- Sprenger M, Volkmann THM, Blume T, Weiler M (2015) Estimating flow and transport parameters in the unsaturated zone with pore water stable isotopes. *Hydrol Earth Syst Sci* 19:2617–2635. <https://doi.org/10.5194/hess-19-2617-2015>
- Stichler W, Schotterer U (2000) From accumulation to discharge: modification of stable isotopes during glacial and postglacial processes. *Hydrol Process* 14:1423–1438. [https://doi.org/10.1002/1099-1085\(20000615\)14:8<1423::AID-HYP991>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1099-1085(20000615)14:8<1423::AID-HYP991>3.0.CO;2-X)
- Taylor S, Feng X, Kirchner JW, Osterhuber R, Klaue B, Renshaw CE (2001) Isotopic evolution of a seasonal snowpack and its melt. *Water Resour Res* 37:759–769. <https://doi.org/10.1029/2000WR900341>
- van der Wel LG, Been HA, van de Wal RSW, Smeets CJPP, Meijer HAJ (2015) Constraints on the  $\delta^2\text{H}$  diffusion rate in firn from field measurements at Summit, Greenland. *Cryosphere* 9(3):1089–1103. <https://doi.org/10.5194/tc-9-1089-2015>
- Yu S (2006) Review of  $^{18}\text{F}$ -FDG synthesis and quality control. *Biomed Imaging Interv J* 2(4):e57. <https://doi.org/10.2349/biij.2.4.e57>

Hydrogeology Journal : Binder et al. (2019a) - Ergänzungsmaterialien

**Hydrogeology Journal – Electronic Supplementary Material**

**Application of snowmelt as an active and inexpensive  
dual isotope groundwater tracer**

Martin Binder<sup>1\*</sup>, Felix Tritschler<sup>2,1</sup>, Diana Burghardt<sup>1</sup>, Stephan Klotzsch<sup>1</sup>, Peter Dietrich<sup>2,3</sup>,  
Rudolf Liedl<sup>1</sup>, Falk Händel<sup>1,2</sup>

1. Institute of Groundwater Management, Department of Environmental Sciences, Technische Universität Dresden, Bergstraße 66, 01069 Dresden, Germany
2. Department Monitoring and Exploration Technologies, UFZ-Helmholtz Centre for Environmental Research, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, Germany
3. Department of Geosciences, University of Tübingen, Hölderlinstraße 12, 72076 Tübingen, Germany

\* Corresponding author (email: martin.binder@tu-dresden.de, Tel: +49-351-463-42557, Fax: +49-351-463-42552, ORCID: 0000-0003-2296-0582)

## S1. Evaluation of the laboratory-scale column experiments

### Methods

The one-dimensional transport system assumed for the columns (see main text for details) can mathematically be described by the dual domain approach of van Genuchten and Wierenga (1976). This approach divides the total porosity  $n$  into two sub-regions called mobile ( $n_m$ ) and immobile porosity ( $n_{im}$ ). As shown in Eq. S1.1 and Eq. S1.2, both regions are coupled to each other with a first-order diffusive mass transfer (van Genuchten and Wierenga 1976):

$$n_m \times R \times \frac{\partial C_m}{\partial t} = -n_m \times v \times \frac{\partial C_m}{\partial x} + n_m \times \alpha_L \times v \times \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} + \omega \times (C_{im} - C_m) \quad (S1.1)$$

$$n_{im} \times R \times \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \omega \times (C_m - C_{im}) \quad (S1.2)$$

Here,  $C_m$  and  $C_{im}$  denote the tracer concentrations in the mobile and immobile domains, respectively.  $\alpha_L$  is the longitudinal dispersivity,  $v$  is the pore velocity,  $x$  is the column length and  $R$  is the retardation factor (which represents linear sorption processes).  $t$  is the time of prognosis and  $\omega$  quantifies the dual domain mass transfer. Equations S1.1 and S1.2 can be solved using a set of analytical solutions implemented in the CXTFIT code (Toride et al. 1995), which was used in this study for parameter estimation.

Note that the application mode employed in the ‘sand with fines’ and ‘sandy gravel’ experiments (see main text as well) differ from each other (sand with fines: time-limited pulse, sandy gravel: Heaviside function). The deviant application approach was chosen to reduce, among others, the contribution of density-based effects previously observed in the sandy gravel column during a time-limited pulse application (not shown here or in the main text). The CXTFIT code allows the simulation of time-limited pulses as well as Heaviside applications, so the changed application mode should not affect the general statements of this study, as the evaluation method is eventually the same.

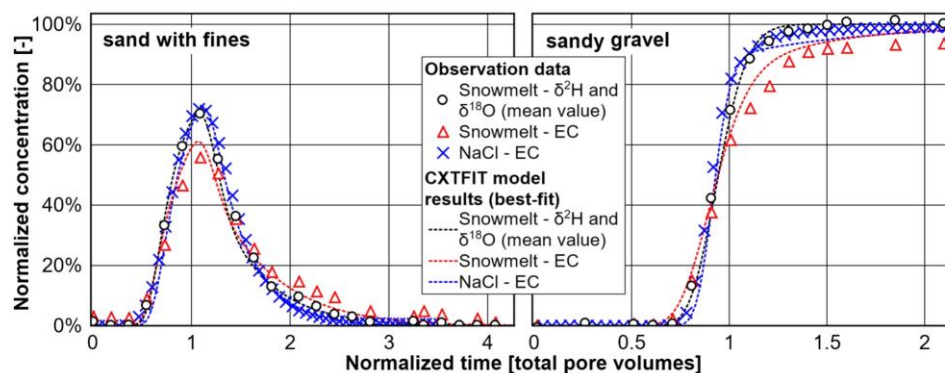
### Inverse modelling results

Inverse modelling results using the CXTFIT approach for all tracer substances and both columns are given in Tab. S1.1. The corresponding simulated breakthrough curves are shown in Figure S1.1. While almost all specific parameters, which were obtained in the calibration process, are within a quite narrow range, a slight retardation factor of  $\sim 1.1$  (sand with fines) and  $\sim 1.05$  (sandy gravel) for the snowmelt EC breakthrough was considered leading to a much better reproduction of the observed data points, as this was not directly possible by adjusting the other parameters (mass transfer coefficient etc.) alone. The quality criteria  $R^2$  (coefficient of determination) and  $MSE_{norm}$  (concentration-normalized mean square error), included in Tab. S1.1 as well, confirm a quite good match between observed and simulated data for both sediments and all tracer components.

**Table S1.1.** CXTFIT inverse modelling results (best-fit) based on the mean values of the respective tracer breakthroughs. The approximate standard errors range from  $\pm 0.2\%$  to  $\pm 0.8\%$  (porosities  $n_m$  and  $n_{im}$ ), from  $\pm 0.07$  cm to  $\pm 0.14$  cm (longitudinal dispersivity  $\alpha_L$ ) and from  $\pm 0.02$  1/d to  $\pm 0.08$  1/d (mass transfer coefficient  $\omega$ ), respectively.

Sediment	Tracer information	$n_m$ (%)	$n_{im}$ (%)	$\alpha_L$ (cm)	$\omega$ (1/d)	$R^2$ (-)	$MSE_{norm}$ (-)
Sand with fines	Snowmelt $\delta^2H$	21.2	7.9	0.63	0.14	0.983	$7.79 \times 10^{-4}$
	Snowmelt $\delta^{18}O$	20.9	8.2	0.55	0.16	0.977	$1.15 \times 10^{-3}$
	Snowmelt EC <sup>a</sup>	18.7	10.4	0.67	0.19	0.981	$5.52 \times 10^{-4}$
	NaCl EC	22.2	6.9	0.49	0.17	0.979	$1.17 \times 10^{-3}$
Sandy gravel	Snowmelt $\delta^2H$	34.1	2.2	0.24	0.12	0.989	$2.45 \times 10^{-3}$
	Snowmelt $\delta^{18}O$	34.0	2.2	0.25	0.19	0.992	$1.81 \times 10^{-3}$
	Snowmelt EC <sup>b</sup>	32.0	4.2	0.49	0.59	0.998	$2.70 \times 10^{-4}$
	NaCl EC	33.6	2.7	0.17	0.40	0.990	$2.03 \times 10^{-3}$

<sup>a,b</sup> Retardation factor calibrated to  $\sim 1.1$  (sand with fines) and  $\sim 1.05$  (sandy gravel).



**Figure S1.1** (almost identical to Figure 4 in the main text). Normalized isotope BTCs of the precipitation water 'Dresden Snow' for the 1D laboratory experiments in comparison with the EC value of the snowmelt itself and an additional sodium chloride tracer. For a better visibility, only selected EC values are shown.

### ESM (S1) References

- Toride N, Leij FJ, van Genuchten MT (1995) The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments - Research Report No. 137, U.S. Salinity Laboratory, Agricultural Research Service & U.S. Department of Agriculture, Riverside/California, USA, 131 p.
- van Genuchten MT, Wierenga PJ (1976) Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions, *Soil Sci Soc Am J* 40(4): 473-480, doi: 10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x



## S2. Evaluation of the field-scale feasibility test with snowmelt

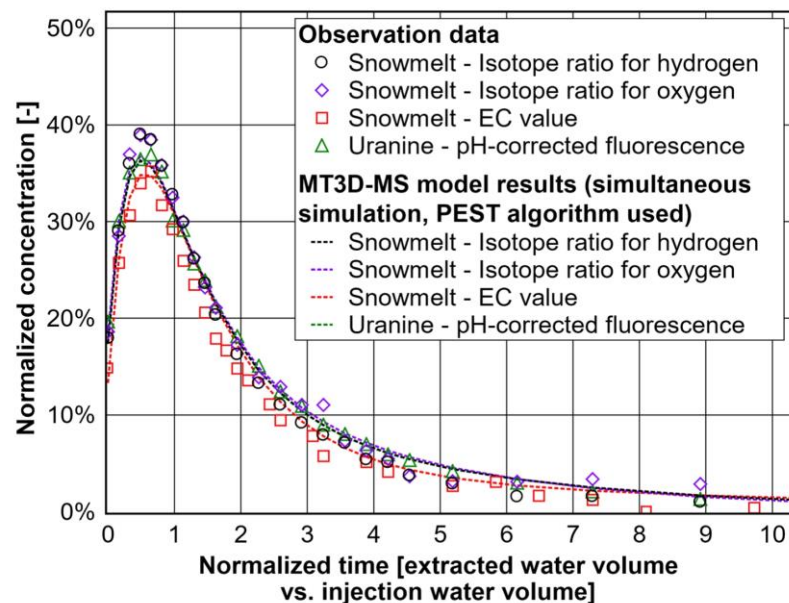
### Methods

Parameter estimation based on the respective breakthrough curves (BTCs) was done for all tracer components as an additional plausibility check of the obtained BTCs. For this, the numerical MT3DMS transport simulator for MODFLOW (Zheng and Wang 1999) was coupled to the inverse modelling approach PEST (Doherty and Hunt 2010). The full-3D model setup includes multiple sublayers based on, among others, the borehole profile at FI 7 (see Fig. 2 in the main text) to mimic the local lithology. A fine spatial discretization (less than 5 cm) was used in the near vicinity of the well. Multiple stress periods were realized to simulate push, chaser, drifting and pull phases as given in the test setup (see Tab. 5 in the main text). All tracer substances were simulated together, i.e., with the same flow model, using the combined observation data for the isotope ratios, the EC value and uranine fluorescence for calibration. For the isotope and uranine BTCs, dual domain mass transfer was simulated together with advection, diffusion and dispersion, while sorption was considered additionally for the EC value (as observed in the laboratory experiments). For diffusion coefficients, fixed values between  $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (relatively large uranine molecule) and  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (relatively small water molecule) were chosen based on literature findings (e.g., Maloszewski et al. 1999). Transverse dispersivity values were coupled to the longitudinal dispersivity values by a fixed ratio of 1 to 10. Besides the mentioned processes, the flow model was calibrated as well for each PEST run using the drawdown during the pull phase as main observation data. To reduce the computational effort needed for a single PEST run, the system was split at the axis of symmetry alongside the natural flow direction (directed to south-south east).

### Inverse modelling results

Inverse modelling led to slightly higher dual domain mass transfer rates for both isotopes and uranine (values in the magnitude of mid  $10^{-5} \text{ 1/s}$ ) than for the EC breakthrough (magnitude of low  $10^{-5} \text{ 1/s}$ ). However, due to the short duration of the test, the absolute influence of dual domain mass transfer is considered to be small. Optimized parameter values for mobile and immobile porosities resp. longitudinal dispersivity lie in the same range for all tracers ( $\sim 20.7\%$  to  $\sim 22.0\%$  and  $\sim 7.1\%$  to  $\sim 8.3\%$  for mobile and immobile porosity, respectively;  $\sim 8.7 \text{ cm}$  to  $\sim 10.7 \text{ cm}$  for the longitudinal dispersivity). For the snowmelt EC breakthrough, a retardation factor of  $\sim 1.06$  was determined. The coupled flow model calibration led to a  $K$  value of the aquifer section between  $\sim 7 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  and  $\sim 1 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ , which is within the range of previously measured hydraulic conductivity values (see study site description in the main text). The simulated breakthrough curves are shown in Fig. S2.1.





**Figure S2.1 (adapted from Figure 6 in the main text).** Normalized isotope BTCs (hydrogen and oxygen) of the precipitation water 'Dresden Snow' measured at the extraction well FI 7 in comparison with the EC value of the snowmelt itself and fluorescence of the uranine tracer (corrected with respect to the pH value) including MT3D-MS simulation results.

### ESM (S2) References

- Doherty JE, Hunt RJ (2010) Approaches to highly parameterized inversion - A guide to using PEST for groundwater-model calibration. Report No. 2010-5169, *US Geological Survey, Reston/VA, USA*, 70 p.
- Maloszewski P, Herrmann A, Zuber A (1999) Interpretation of tracer tests performed in fractured rock of the Lange Bramke basin, Germany, *Hydrogeol J* 7: 209-218, doi: 10.1007/s100400050193
- Zheng C, Wang PP (1999) MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems - Documentation and User's Guide - Contract Report SERDP-99-1, *U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg/MS, USA*, 239 p.



## Research papers

## Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers

Martin Binder<sup>a,b,\*</sup>, Diana Burghardt<sup>a</sup>, Christian Engelmann<sup>a,b</sup>, Felix Tritschler<sup>a,c</sup>,  
Elisabeth Simon<sup>a</sup>, Henning Prommer<sup>d,e</sup>, Peter Dietrich<sup>c,f</sup>, Rudolf Liedl<sup>a</sup>, Falk Händel<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Dresden, Institute of Groundwater Management, Bergstraße 66, D-01069 Dresden, Germany

<sup>b</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research – UFZ, Department Environmental Informatics, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>c</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research – UFZ, Department Monitoring and Exploration Technologies, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>d</sup> CSIRO Land and Water, Private Bag 5, Wembley, WA 6913, Australia

<sup>e</sup> University of Western Australia, School of Earth Sciences, Crawley, WA 6009, Australia

<sup>f</sup> University of Tübingen, Department of Geosciences, Hölderlinstr. 12, D-72074 Tübingen, Germany



## ARTICLE INFO

This manuscript was handled by Geoff Syme, Editor-in-Chief, with the assistance of Jose-Luis Molina, Associate Editor

## Keywords:

Precipitation water  
Tracer  
Groundwater  
Deuterium  
Oxygen-18  
Electrical conductivity

## ABSTRACT

In this study the suitability of precipitation waters as semi-artificial and multi-component groundwater tracers is investigated and potential applications as well as limitations are discussed. Specifically, we analyzed their migration behavior during laboratory-scale experiments with groundwater-saturated porous media. Artificially <sup>2</sup>H- and <sup>18</sup>O-labelled water as well as natural precipitation waters were injected into sediment-packed columns and traced via stable isotope analysis. Their migration behavior was compared to that of widely used tracers. These flow-through experiments were underpinned by a batch reactor study and by hydrogeochemical modeling. While most artificial isotope applications showed a high stability and conservative transport behavior for all tested sediments, the breakthrough curves observed in some experiments with rain and snowmelt were unsteady. This was most likely caused by the small ratio between the tracer's isotopic difference compared to the background signal and the available analytical precision. The minimum ratio required for effectively reducing uncertainties during data evaluation showed to depend significantly on experimental conditions but should not decrease below ~10 during peak breakthrough and preferably be higher. Furthermore, our study illustrates that measurements based on using the precipitation waters' inherent low electrical conductivity can be significantly biased by water-sediment reactions. The batch study and reactive transport simulations confirmed this observation while revealing mineral reactions and, to a minor extent, also ion exchange as the underlying processes.

## 1. Introduction

In hydrogeology, tracer tests are routinely used to reveal the fundamental transport characteristics of aquifers (Davis et al., 1980). The value of any tracer, whether induced intentionally to the subsurface ('artificial' tracer) or naturally abundant ('environmental' tracer), depends on many different factors, including the tracer characteristics, the aquifer characteristics, and the employed experimental design. Most tracer test techniques rely on the assumption of a strictly conservative behavior of the traced signal (Davis et al., 1980; Käss, 2004), i.e., the tracer should be physically and chemically inert such that it mimics the migration of the water molecules (Becker and Copen, 2001). Additionally, tracers should be non-toxic, easy-to-use, and clearly distinguishable from the ambient groundwater (e.g., Käss, 2004), i.e., a sufficiently pronounced signal-to-noise ratio (SNR) is required.

Among others, a wide selection of salts such as sodium chloride (NaCl) or potassium bromide (KBr), dyes (e.g., sodium fluorescein, i.e., uranine), as well as stable or radioactive isotopes, but alternatively also sum parameters such as electrical conductivity (EC) can be employed in artificial tracer studies (Davis et al., 1980; Käss, 2004). Further traceable substances such as persistent pharmaceutical compounds (Arye et al., 2011) or properties such as temperature (Greskowiak et al., 2006; Seibert et al., 2014) have been successfully used as environmental tracers, e.g., in the context of monitoring Soil Aquifer Treatment or Managed Aquifer Recharge systems. However, under unfavorable conditions, most of these tracers can change their expected behavior due to environmental factors and their variability. For example, the inert behavior of uranine persists only for a limited groundwater pH range (Käss, 2004).

The stable isotopes of the water molecule elements are deemed to be

\* Corresponding author at: Technische Universität Dresden, Institute of Groundwater Management, Bergstraße 66, D-01069 Dresden, Germany.

E-mail addresses: [martin.binder@tu-dresden.de](mailto:martin.binder@tu-dresden.de), [martin.binder@ufz.de](mailto:martin.binder@ufz.de) (M. Binder).

<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.123982>

Received 1 April 2019; Received in revised form 22 July 2019; Accepted 23 July 2019

Available online 25 July 2019

0022-1694/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



the most ideal water tracers as they “resemble the water [molecule] both physically and chemically” (Becker and Coplen, 2001). Signatures of natural waters, which are typically reported as Delta notations, i.e., as  $\delta^2\text{H}$  (deuterium) and as  $\delta^{18}\text{O}$  (oxygen-18) in ‘‰ vs. VSMOW2’ (Vienna Standard Mean Ocean Water), depend strongly on climatic factors (e.g., Mook and de Vries, 2001). Therefore, they can vary significantly with covered ranges of  $\Delta(\delta^2\text{H}) \approx 400\text{‰}$  and  $\Delta(\delta^{18}\text{O}) \approx 40\text{‰}$  (Dansgaard, 1964), respectively. Numerous environmental tracer studies have exploited such differences in the isotopic fingerprint for, among others, recharge estimation (e.g., Adomako et al., 2010), flow and discharge pattern identification (e.g., James et al., 2000) as well as the analysis of groundwater origins and evolution (e.g., Tsujimura et al., 2007). Studies that employed artificial isotope labelling relied mostly on deuterium oxide ( $^2\text{H}_2\text{O}$ ), i.e., artificially  $^2\text{H}$ -enriched water to determine flow and transport parameters in aquifers (e.g., Garnier et al., 1985; Maloszewski et al., 1999; Luhmann et al., 2012) and to actively investigate infiltration processes in the vadose zone (e.g., Hangen et al., 2005; Mali et al., 2007; Schoen et al., 1999). Koeniger et al. (2010) also used artificially  $^{18}\text{O}$ -enriched water, i.e.,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  to investigate snowmelt infiltration.

Recently, precipitation waters were employed as injection waters in two artificial tracer tests on small field scale (Binder et al., 2019a; Tritschler et al., 2019), thereby intentionally exploiting the existing inherent offset of  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , and EC as detectable entities. In Binder et al. (2019a), for example, the isotopes’ conservative behavior of a significantly depleted snowmelt was compared to variations in the EC that were simultaneously induced by the active injection of meltwater into a fluvial aquifer. Both isotope signal components were recovered during extraction in the form of clearly measurable perturbations with SNRs during the peak between  $\sim 21$  ( $\delta^2\text{H}$ ) and  $\sim 24$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ). These results, however, indicate that the currently available precision of stable isotope analysis may limit the information content of a breakthrough signal in cases where the isotopic shift is less pronounced. Furthermore, the observed behavior of the EC signal, in particular a slightly reduced peak value, suggested that geochemical reactions may have influenced the migration. Both aspects need to be better understood in order to clarify the usefulness of precipitation waters as ‘active’ multi-component tracers for aquifers, i.e., ground water-saturated porous media systems. Therefore, we performed comparative laboratory-scale experiments with controlled precipitation water applications to investigate their stability and to what extent they behaved truly conservatively. Finally, we performed transport simulations to investigate measurement uncertainties and to explain observed EC modifications.

## 2. Study site

The site selected for this study is located in Pirna, Saxony, Germany, in close vicinity to the Elbe River (Fig. 1). Pirna is characterized by a humid-temperate climate with an annual precipitation slightly below 700 mm (e.g., Tritschler et al., 2019).

Four types of sediments (Table 1) were prepared to represent the characteristics of this site’s lithology, with a particular focus on the sediments from the upper most semi-confined aquifer. This aquifer zone consists of two distinct sub-sections (Dietze and Dietrich, 2012; Händel et al., 2016): (i) an overlying section of relatively low permeability (hydraulic conductivities, i.e.,  $K$  values are below  $\sim 10^{-6}$  m/s) with anthropogenic fillings and varying content of fines originating from flood events of the Elbe River as well as (ii) an underlying highly permeable section ( $K$  values mostly between  $\sim 10^{-4}$  m/s and  $\sim 10^{-3}$  m/s) consisting of sand and gravel.

All materials were obtained from nearby gravel/sand pits (Pratzschwitz, Germany) and excavations (Heidenau, Germany). Where needed, samples were amended with kaolinite loam powder to more closely mimic the fines found at the study site, especially with respect to the particle size distribution. Note that multiple detrimental impacts on the stability of uranine such as a slight sorption–desorption hysteresis

were previously observed for these sediments, especially for the Heidenau material component (Fichtner et al., 2015). A fifth sediment type (not shown in Table 1), comparable to the kaolinite sample, was included to identify the potential influence of clay-type (e.g., Brady and Weil, 2002) on tracer stability. This sediment contained  $\sim 2\%$  montmorillonite clay instead of kaolinite, using an artificial material called ‘Friedländer Blauton’, which was pretreated with sodium bicarbonate, i.e.,  $\text{NaHCO}_3$  during the manufacturing process.

Four precipitation water samples (Table 2) were selected to act as proxies for the multitude of waters in the region of Central and Eastern Saxony (Fig. 1: small grey map). The employed totalizers were protected from evaporation losses and other environmental influences by using a combination of the table tennis ball and paraffin oil methods, as suggested by the International Atomic Energy Agency (IAEA/GNIP, 2014). Both rain samples were characterized by comparably low ionic strengths (0.4 to 0.6 mmol/kg<sub>w</sub>) and low buffering capacities (e.g., Burton and Pitt, 2001). Contrary, the two snow samples had elevated ionic strengths (2.3 to 3.2 mmol/kg<sub>w</sub>). Those can be attributed to previous winter service activities in the sampled area.

Using a 2” submersible pump (Co. Grundfos), groundwater was extracted from observation well FI 7 (Fig. 1: tracer test field), hereafter referred to as ‘Pirna groundwater’. It was employed as reference water. The groundwater sample has an ionic strength of 8.7 mmol/kg<sub>w</sub>; its chemical composition is given in the Electronic Supplementary Material ESM S1. Note that further samples from G1 to G23 were included in the analysis. Both snowmelt samples are isotopically depleted relative to the groundwater, while the rain samples are isotopically enriched.

Additionally, direct artificial isotope labelling was applied. For that purpose, small amounts of  $^2\text{H}_2\text{O}$  (Co. Deutero,  $\sim 4$  µL/L, isotopic purity of 99.9at-%) and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (Co. Sigma-Aldrich,  $\sim 120$  µL/L, 10.0at-%) were equilibrated with groundwater to simulate isotope values of precipitation as observed on-site. Here, deviations relative to the groundwater range from  $-30\text{‰}$  to  $+40\text{‰}$  for  $\delta^2\text{H}$  and from  $-4\text{‰}$  to  $+6\text{‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}$  (Tritschler et al., 2019). From this data pool, a sample from a heavy rainfall event in late summer 2016 was selected to serve as template. Aside from the artificial isotope labeling, this ‘synthetic rain’ and the groundwater are identical which allowed this study to focus on signature changes.

## 3. Laboratory experiments

### 3.1. Overview of the experimental setup

The laboratory investigations consisted of two main parts. Firstly, a batch reactor study was performed to assess the hydrochemical and isotopic short-term stability of natural and synthetic precipitation waters in contact with the test sediments. Secondly, tracer experiments in sediment-packed columns were performed to assess their transport behavior. Uranine, NaCl and KBr were employed as reference tracers.

All experiments were placed in a climate chamber (Co. Viessmann) to simulate groundwater temperatures and to create a dark environment avoiding UV degradation of uranine. All water samples were stored in gas-dense composite material pouches made of aluminum, polyethylene and polypropylene layers (Co. Tesseraux Spezialverpackungen). In order to reduce any bias induced by potential changes in isotope signatures and chemical compositions during storage, all reported values in this study refer to conditions found shortly, i.e., within a few hours before the start of the respective experiments. Experimental setup schemes are provided in the (ESM) S1.

$\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values were determined using a high-precision isotope ratio mass spectroscopy (IRMS) system (MAT 253, Co. Thermo Fisher Scientific) coupled to a high-temperature pyrolysis furnace (Co. HEKAtech). Water salinities were measured using a 4-pole EC sensor (Co. WTW), while a bromide ion-selective electrode (ISE, Co. WTW) and an ion-chromatography system (IC, Co. Dionex) were employed for



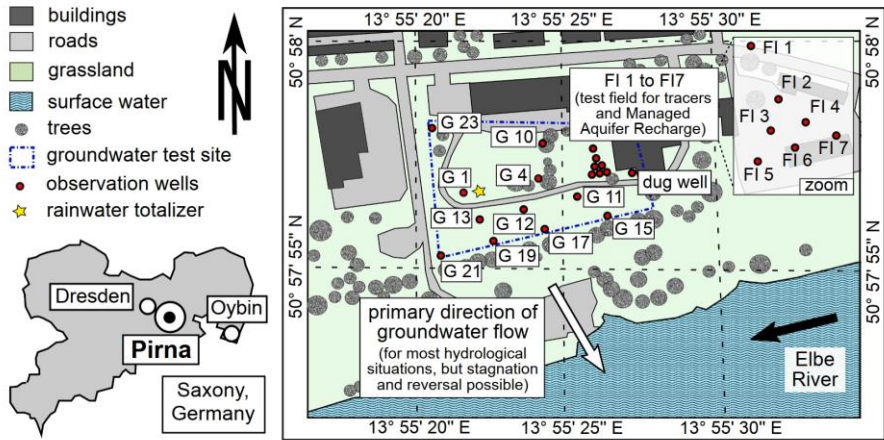


Fig. 1. Scheme of the investigated study site in Pirna, Saxony, Germany, as well as approximate positions of precipitation water sampling points in Saxony (Pirna, Dresden and Oybin).

ion analysis. Uranine-induced fluorescence was determined using a spectral fluorimeter (Co. Albilia).

### 3.2. Short-term batch stability experiments

#### 3.2.1. Experimental procedure

For the 24-hour short-term stability tests, the sediments were air-dried (pore water contents below ~2%) and filled into borosilicate glass bottles. Then, either labelled or non-labelled waters (the latter as reference) were added in a ratio of 0.5 kg<sub>sediment</sub>/L<sub>water</sub> as suggested for natural sediments (e.g., Limousin et al., 2007). Applied concentration levels, isotope signatures and precipitation water mixtures are listed in Table 3. After set-up, all sediment–water suspensions were equilibrated using an overhead shaker (~24 h, ~6 rpm). Extraction of pore water was performed by centrifugation (~5000 rpm) followed by filtration through a CME membrane (cellulose mixed ester, 0.2 µm). The extracts were analyzed for their hydrochemical compositions and isotope signatures.

#### 3.2.2. Data analysis

The short-term stabilities were determined by first calculating the residuals between the initial concentration ( $C_{init}$ ) and the concentration recorded after 24 h ( $C_{equil}$ ). A dimensionless batch stability criterion, hereafter referred to as  $Y_{Batch}(B)$ , was then defined using an adapted version of the normalized root-mean-square error with

$$Y_{Batch}(B) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^u \left( \frac{C_{equil,i}}{C_{init,i}} - 1 \right)^2}{u}} \quad (1)$$

for a total of  $u$  samples related to a specific detection parameter  $B$  (e.g.,  $\delta^2H$ ). A low value for  $Y_{Batch}(B)$  indicates a high stability for the analyzed substance (with '0' equaling quasi-perfect stability). EC values were considered in a logarithmic form as these cover three orders of magnitude in the experiments. As most laboratories report stable isotope analysis results in Delta notation, isotope values were also considered in this notation and not as real abundancies of the rare isotope.

### 3.3. Column transport experiments

#### 3.3.1. Experimental procedure

A series of column experiments was conducted to assess the suitability of precipitation waters as active tracers under consideration of the various technical limitations such as IRMS precision. Four separate columns (ID 7 cm, length 40 cm) were wet-packed with the test sediments. After set-up and prior to the first tracer application, all columns were slowly flushed with non-labelled Pirna groundwater for ~30 total pore volumes to ensure that complete water saturation as well as geochemical equilibrium conditions were attained. Furthermore, custom-build automatic sampling devices were attached directly to the column effluent ends to minimize sampling errors.

First, the transport performance of the synthetic rain, i.e., the artificial mixture of  $^2H_2O$  and  $H_2^{18}O$  was compared for all four sediments against the reference tracer substances (Table 4). For this, three experiments (E1 – E3) injecting short pulses of NaCl (E1), synthetic rain (E2) and lastly KBr and uranine (E3) were performed. For the subsequent experiments, one natural snowmelt sample (E4) and two natural rain samples (E5 and E6) were successively injected into the column packed with the well-graded sand (Table 4).

Table 1  
Sediment composition and characteristics. Labels after Unified Soil Classification System.

sediment label and abbreviation	well-graded sand (SW)	poorly-graded sand (SP)	silty sand (SM)	silty sand with clay (SM-SC)
components <sup>a</sup> (approximate mass shares given in eights)	8/8 × PR	6/8 × PR, 2/8 × HE	4/8 × PR, 4/8 × HE	6/8 × PR, 1/8 × HE, 1/8 × LP
sand and gravel content (mass-%)	100	93–94	88–89	86–87
silt and clay content (mass-%)	0	6–7	11–12	13–14 (~2% kaolinite clay)
coefficient of uniformity $C_U = d_{60\%}/d_{10\%}$	3	5	13	19
saturated hydraulic conductivity at 10 °C (m/s) <sup>b</sup>	$3-4 \times 10^{-4}$	$1-2 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$
total porosity (vol.-%) <sup>c</sup>	34.7	29.1	30.4	32.1

<sup>a</sup> abbreviations for the material' origins are: PR for Pratzschwitz, HE for Heidenau and LP is the loam powder

<sup>b</sup> based on permeameter tests (falling head method)

<sup>c</sup> based on bulk and grain density measurements (for the columns)

**Table 2**  
Natural precipitation samples from Central and Eastern Saxony, Germany.

precipitation water type/origin	sampling point coordinates	sampling altitudes (m a.s.l.)	sampling period	sampling method
summer rain (Pirna, study site)	50°57'57" N, 13°55'24" E	118	05-06/2016	rainwater totalizer (star in Fig. 1)
old snow (Dresden)	51°01'41" N, 13°43'48" E	142	01/2016, ~4 days after a snowfall event	direct collection; melted while avoiding contact to atmosphere
new snow (Dresden)	51°01'41" N, 13°43'48" E	142	01/2017, almost immediately after a snowfall event	same as for old snow
mountain rain (Oybin)	50°49'24" N, 14°46'0" E	424	06-09/2013	rainwater totalizer

**Table 3**

Initial isotope signatures and selected physicochemical parameters of the short-term batch experiments. All isotope Delta values are referenced to VSMOW2. The given ranges comprise multiple sub-samples (NaCl: 3x; KBr: 4x; uranine: 4x; natural precipitation (as listed in Table 2): one unaltered sub-sample plus one 1:1 a-priori mixture with groundwater each).

injected substance	measured values (unit)	applied 'concentrations'
<i>background water</i>		
Pirna groundwater	EC (μS/cm)	542
	KBr concentration (mg/L)	< 1
	uranine concentration (μg/L)	< 1
	δ <sup>2</sup> H (‰)	−61.1
	δ <sup>18</sup> O (‰)	−8.2
<i>reference tracers and precipitation waters</i>		
NaCl	EC (μS/cm)	3040 to 14,220
KBr	KBr concentration (mg/L)	120.3 to 463.3
uranine	uranine concentration (μg/L)	~160 to ~670
low-mineralized water	EC (μS/cm)	14
synthetic rain	δ <sup>2</sup> H (‰)	−37.4 <sup>a</sup> and −49.5 <sup>b</sup>
	δ <sup>18</sup> O (‰)	−3.2 <sup>a</sup> and −5.6 <sup>b</sup>
natural precipitation: summer/mountain rain	EC (μS/cm)	26 <sup>a</sup> to 304 <sup>b</sup>
	δ <sup>2</sup> H (‰)	−50.7 <sup>a</sup> to −58.9 <sup>b</sup>
	δ <sup>18</sup> O (‰)	−6.6 <sup>a</sup> to −7.8 <sup>b</sup>
natural precipitation: old/new snow	EC (μS/cm)	140 <sup>a</sup> to 386 <sup>b</sup>
	δ <sup>2</sup> H (‰)	−101.3 <sup>a</sup> to −67.0 <sup>b</sup>
	δ <sup>18</sup> O (‰)	−14.1 <sup>a</sup> to −10.4 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> direct application

<sup>b</sup> application in an a-priori mixture with Pirna groundwater (~1:1 mixture fractions)

The intermediate step that employed the synthetic rain sample (E2) was included to focus on elucidating the migration behavior of the isotopes, while avoiding, for example, the impact of mineral reactions due to chemical differences between tracer and background. The new snow sample was not injected, as the focus was not on extreme scenarios but on assessing precision-related uncertainties. However, a column flow experiment employing an also noticeably depleted snow-melt sample, with initial tracer SNRs of ~61 (δ<sup>2</sup>H) and ~55 (δ<sup>18</sup>O), is documented in Binder et al. (2019a).

All experiments consisted of 24-h tracer or precipitation water injections, respectively, followed by a continuous injection of non-labelled groundwater until the initial equilibrium conditions were restored. Mean Darcy velocities (Table 5) varied between the columns due to the significant differences in hydraulic conductivity and varying contact pressures of the separate flow channels of the peristaltic pump used (Co. Ismatec). The Darcy velocities that resulted from this setup reflect the lower range of the velocities that typically prevail at our site.

### 3.3.2. Data analysis

Sampling times as well as the averaged analytical values ('a' in Eqs. (2) and (3)) were considered on normalized scales to allow for a direct comparison. As the initial SNRs were sufficiently pronounced in the experiments E1 to E3, measurement errors were neglected for observed concentrations, for sum parameter EC, and for stable isotope values, i.e.,

$$C_{\text{norm, mean}} \approx \frac{a_{\text{sample}} - a_{\text{background}}}{a_{\text{tracer}} - a_{\text{background}}} \quad (2)$$

For the stable isotope values observed in the experiments E4 to E6, which are characterized by much lower SNRs, the analytical precision of the employed IRMS system ('b' in Eq. (3) with ±1.0‰ for δ<sup>2</sup>H and ±0.2‰ for δ<sup>18</sup>O) was included to span a bandwidth, i.e.,



**Table 4**

Tracer types and measured parameters in the column transport experiments E1 to E6. Initial values refer to the conditions after continuous injection of Pirna groundwater. All isotope Delta values are referenced to VSMOW2.

test series	tracer / application mode	measured parameter (unit)	tracer value (column inflow)	background value (column outflow, mean initial values)			
				SW	SP	SM	SM-SC
E1 (EC-based tracer)	NaCl	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$6760 \pm 50$ ( $\sim 3.3 \text{ g/L}$ )	550	546	552	600
E2 (synthetic rain)	$^2\text{H}_2\text{O}$	$\delta^2\text{H}$ (‰)	–35.6	–62.3	–61.9	–61.3	–61.2
	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	–2.9	–8.8	–8.7	–8.5	–8.5
E3 (dye- and ion-based tracer)	KBr	KBr concentration (mg/L)	100	0.5	0.9	0.9	1.3
	uranine	uranine concentration ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	$\sim 580$	<1	<1	<1	<1
E4 (old snow)	melted, direct application	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	139	542	–	–	–
		$\delta^2\text{H}$ (‰)	–74.0	–61.4	–	–	–
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	–11.1	–8.7	–	–	–
E5 (mountain rain)	direct application	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	37	534	–	–	–
		$\delta^2\text{H}$ (‰)	–47.6	–61.4	–	–	–
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	–5.4	–8.4	–	–	–
E6 (summer rain)	direct application	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	25	544	–	–	–
		$\delta^2\text{H}$ (‰)	–50.8	–60.9	–	–	–
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	–7.3	–8.7	–	–	–

SW ... well-graded sand, SP ... poorly-graded sand, SM ... silty sand, SM-SC ... silty sand with kaolinite clay

**Table 5**

Darcy velocities and sampling procedures for the column displacement experiments.

	experiments E1 to E3	experiments E4 to E6
approximate Darcy velocities (cm/d)		
well-graded sand	6.8	7.6
poorly-graded sand	6.5	–
silty sand	6.7	–
silty sand with kaolinite clay	5.4	–
sampling procedure		
time interval	$\sim 8\text{h}$	$\sim 4\text{h}$
focus	complete runtime (8 days)	focus on breakthrough only

$$[C_{\text{norm,min}}, C_{\text{norm,max}}] = \frac{(a_{\text{sample}} \pm b_{\text{sample}}) - (a_{\text{background}} \pm b_{\text{background}})}{(a_{\text{tracer}} \pm b_{\text{tracer}}) - (a_{\text{background}} \pm b_{\text{background}})} \quad (3)$$

After normalization, all observations were evaluated for plausibility by reproducing the experimentally obtained breakthrough curves (BTC) with a 1-D analytical model. Specifically, the dual domain mass transfer approach (DDMT; van Genuchten and Wierenga, 1976) was employed for the solute transport simulation. Four relevant transport parameters were determined while minimizing the residuals between simulated and measured BTCs: mobile porosity, immobile porosity, longitudinal dispersivity and the dual-domain mass transfer coefficient. In order to effectively quantify uncertainties introduced by the different tracer signals, a comparative statistical analysis was done by calculating four selected quality criteria, specifically the root-mean-square-error (RMSE), the mean-absolute-error (MAE), the weighted coefficient of determination ( $wR^2$ ) and the index of agreement, as well as by performing a linear regression analysis for all possible tracer combinations. Further details are provided in ESM S2 (parameter estimation) and ESM S3 (statistical analysis).

#### 4. Experimental results and basic analysis

##### 4.1. Short-term batch stability experiments

The observed  $\delta^2\text{H}$  values before and after equilibration with all tested sediments were very similar (Fig. 2a), suggesting that neither the

artificially isotope-labelled waters nor the natural precipitation water were affected by any detrimental impacts within the selected experimental duration of 24 h ( $Y_{\text{Batch}}(\delta^2\text{H}) < 0.01$ ). This finding is expected to remain valid for applications with slightly increased experimental periods, as no fractionation processes should be relevant for this short timescale aside from mixing with remains of indigenous pore water. Similar findings apply to the measured  $\delta^{18}\text{O}$  values (Fig. 2b), although slight deviations from the 1:1 line were observed, especially in the range between  $-8\%$  and  $-11.5\%$ . This leads to a slightly higher value for  $Y_{\text{Batch}}(\delta^{18}\text{O})$  of  $\sim 0.02$ . However, as most samples remained within the error margin of the IRMS precision,  $\delta^{18}\text{O}$  can also be considered as a highly stable tracer for short-term applications.

As precipitation waters typically have a rather low ionic strength compared to the groundwater, monitoring the EC potentially provides complementary information, especially as it can be effectively monitored at low cost and nowadays even in-situ and adaptively (Vienken et al., 2017). However, the EC batch results with the low-mineralized waters frequently deviated from the 1:1 line, especially in the EC range below  $\sim 300 \mu\text{S}/\text{cm}$ , indicating a systematic modification (Fig. 2c). Furthermore, these batch samples showed a steady turbidity increase in the water phase. This can presumably be attributed to changes in the sediment's coagulation capabilities, which, in turn, may be an indicator for a detrimental impact on the porous media itself. Note that the lowest and highest effect in this regard was observed for the well-graded sand and the sample with montmorillonite, respectively, and that the  $Y_{\text{Batch}}(\log EC_{\text{low}})$  value of  $\sim 0.58$  that was determined for these waters was the maximum value in this study. These observations can be explained by water-sediment reactions: By replacing the natural pore water with precipitation water, i.e., with a typically under-saturated solution, mineral dissolution and, to a minor extent, also ion exchange may increase the pore water's EC during re-equilibration (e.g., Appelo and Postma, 2010). Representing the natural conditions, no significant change was observed for the EC batch experiments with unaltered Pirna groundwater. The symbols are almost on the 1:1 line except for the non-native sediment sample with montmorillonite where EC increased drastically to  $\sim 1 \text{ mS}/\text{cm}$ . Waters with higher initial ionic strengths were found to remain stable, i.e., the difference between initially applied and measured EC remained negligible compared to its absolute value. For example, the  $Y_{\text{Batch}}(\log EC_{\text{NaCl}})$  value was only  $\sim 0.10$  for these experiments with NaCl added to the groundwater.

In comparison, uranine results were affected by sorption

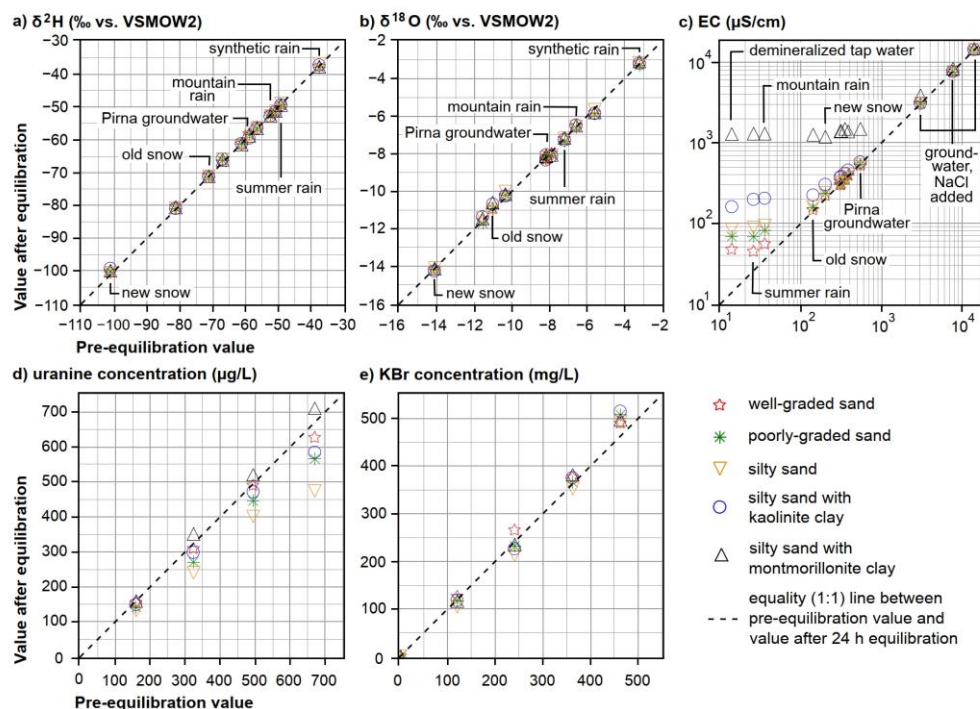


Fig. 2. Scatter plot of the 24 h stability batch experiments for (a)  $\delta^2\text{H}$ , (b)  $\delta^{18}\text{O}$ , (c) EC, (d) uranine-induced fluorescence (not corrected to the pH value) as well as (e) KBr concentration (ISE method). To improve visibility, the precision of the isotope analysis is not shown. Data points in (a), (b) and (c) without further description represent mixtures between Pirna groundwater and the precipitation water samples.

( $Y_{\text{Batch}}(\text{uranine})$  value of  $\sim 0.21$ , Fig. 2d), as previously observed (Fichtner et al., 2015). Furthermore, the fluorescence signal itself showed a non-ideal behavior. Specifically, a signal increase beyond the initial value was observed for the samples containing montmorillonite (black upwards triangles in Fig. 2d), highlighting a strong relationship between the measured fluorescence and the solutions' pH value. Here, an increase from pH 7 to near pH 10 was observed for all samples, which can be explained by the  $\text{NaHCO}_3$  pre-treatment of the 'Friedländer Blauton'. Finally, KBr showed a relatively high stability even though the concentration-dependent accuracy of the ISE method employed is clearly visible (Fig. 2e). This is expressed by the still small  $Y_{\text{Batch}}(\text{KBr})$  value of  $\sim 0.08$ . This result lies in-between the results observed for the isotopes, NaCl and uranine and far below the inverse EC-based stability values. Reference measurements employing the IC method for selected samples point towards lower  $Y_{\text{Batch}}$  values (data not shown).

#### 4.2. Column transport experiments E1 to E3

Results for the experiments E1 to E3 are shown as concentration-normalized BTCs in Fig. 3, together with the corresponding results of the inverse model simulations (ESM S2).

Almost all applied tracers achieved a full breakthrough within the primary experimental period of  $\sim 8$  days, which corresponds to  $\sim 4$  exchanged total pore volumes. The only exemption was uranine in the silty sand column, which showed excessive tailing. As expected, the BTCs for well-graded sand (Fig. 3, 1st column) have the narrowest shape and highest peak values where the normalized concentration peak value reached almost 100% of the amended tracer amplitude. Furthermore, the BTC shape widens for the poorly-graded sand (2nd

column) and even further for both the silty sands without (3rd column) and with kaolinite clay (4th column), owing to the increasing hydrodynamic dispersion caused by the increased pore-scale variability of  $K$  values and, thus, also flow velocities. Correspondingly, observed peak concentrations as well as first arrival times decrease with increasing non-uniformity of the sediments.

In terms of the tracer-specific migration behavior the results of the column experiments largely reflect the results from the batch experiments. As expected, the breakthrough of the isotopically enriched synthetic rain (E2) was associated with increased  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values (Fig. 3: 1st and 2nd row). However, isolated values slightly exceeded the expected range spanned by the background's and tracer's signature. In the silty sand experiment, the isotope peak was slightly retarded, and the peak value was reduced compared to both NaCl and KBr, while the times of first arrival did not differ. A possible explanation might be a higher matrix diffusion rate as the water molecules are smaller in size. Although there were no negative observations for KBr (4th row), it should be noted that the more accurate IC method was employed here, while the ISE method was used for the batch tests. Extended tailing was observed for the NaCl application in the well-graded sand (3rd row, separately marked). Furthermore, the normalized EC peak for the silty sand experiment with clay was significantly higher compared to the other studied tracers. This can be explained by cation exchange reactions on the sediments, combined with ion-specific sorption, as previously reported (Mastrocicco et al., 2011; Singha et al., 2011). Nevertheless, despite this slightly non-ideal behavior of NaCl and method-specific uncertainties of KBr, both salt-based tracers can still be considered as effectively stable tracer substances. In contrast, the uranine breakthrough was strongly affected by non-ideal physicochemical behavior, including a retarded arrival, a smaller peak value and



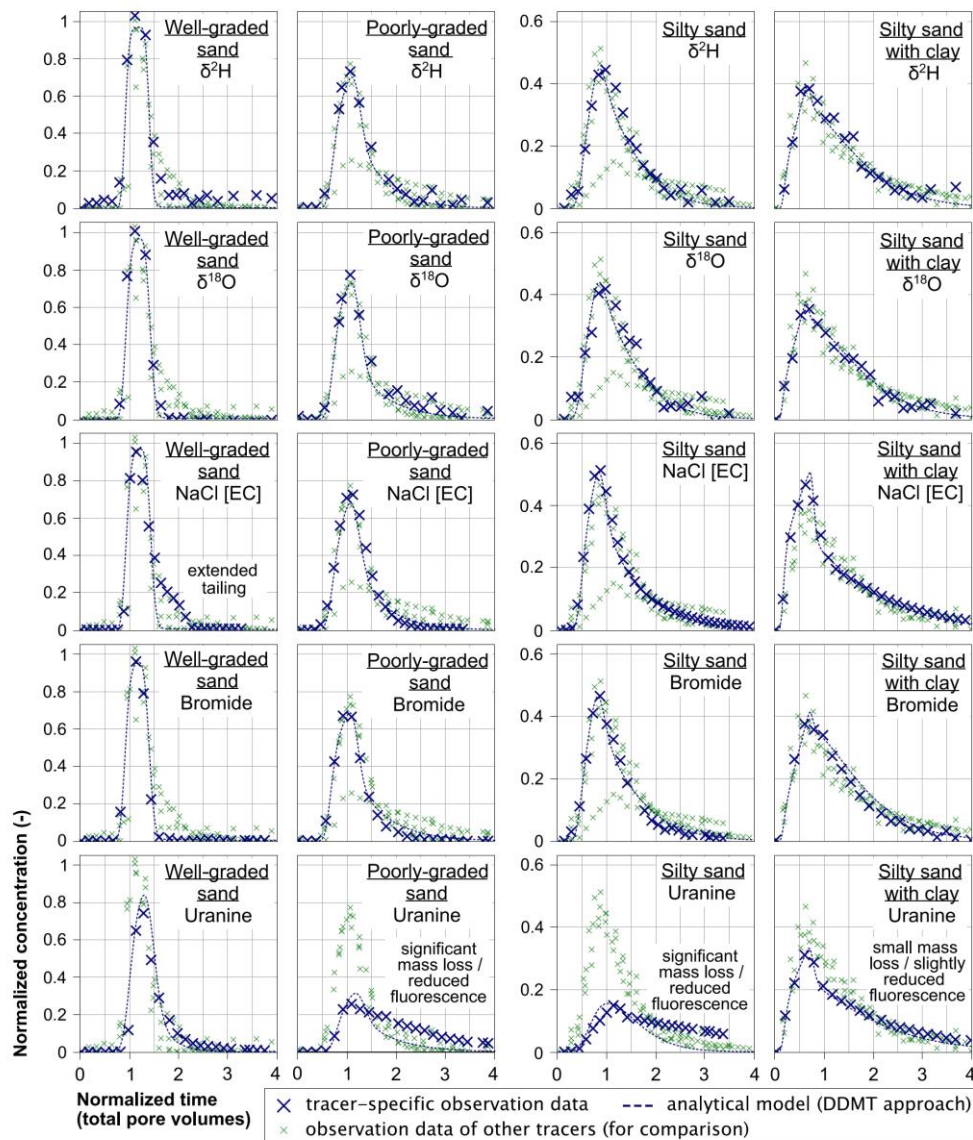


Fig. 3. Normalized tracer BTCs, based on analytical mean values, as well as corresponding best-fit model simulations. Normalization was done using the simplified Eq. (2), whereby values below 0% are not displayed. Time series are corrected with respect to dead volumes and given in a normalized form. Please also note that the concentration scales differ.

stronger tailing (Fig. 3, 5th row). This suggests that uranine transport was most likely affected by sorption, even in the experiments with the well-graded sand. This behavior was even more exaggerated for the poorly-graded sand and the silty sand. In addition, the calculated mass recoveries were limited to ~65% and ~70%, respectively. The breakthrough in the kaolinite sample was less affected. This phenomenon may be mainly attributed to different sediment compositions (Table 1 and Fig. 2d). Overall, uranine performed in an unpredictable manner and must be classified as a non-suitable tracer, at least in the context of the conditions for the groundwater and mineralogy being present in Pirna.

In general, the relatively small differences in concentration peak

value and tailing behavior among the investigated tracers resulted in correspondingly small ranges for the transport parameters obtained by the inverse modeling procedure for the respective sediments. In particular, the immobile porosity, dispersivity and mass transfer values obtained for the  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  data were mostly close to the mean value obtained for all tracers, with a slight tendency towards the respective observed minimum values (ESM S2). All quality criteria showed a good fit among the tracers, with exception of uranine. Based on the normalized BTCs, the average RMSE was 5.6% (min: 2.4%, max: 11.3%) and MAE was 4.2% (min: 1.9%, max: 8.6%), while  $\text{wr}^2$  spanned a range from 0.73 to 0.98 ( $\bar{x}$ : 0.86) and the index of agreement from 0.95 to 1.00 ( $\bar{x}$ : 0.98). Uranine datasets were again excluded, as they differed

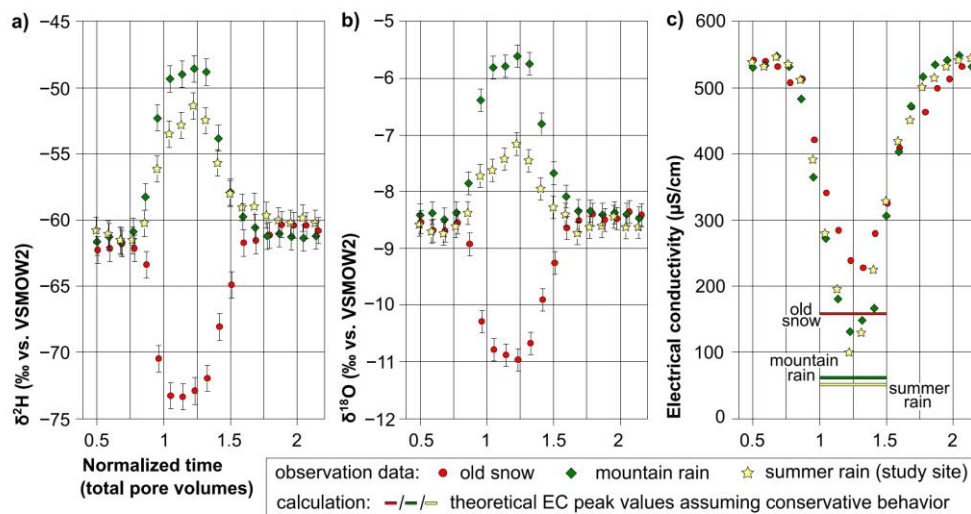


Fig. 4. Temporal behavior of (a)  $\delta^2\text{H}$ , (b)  $\delta^{18}\text{O}$  and (c) EC measured at the outflow of the sand column after separate injection of either old snow, mountain rain or summer rain. IRMS precision is shown as vertical error bars in graphs (a) and (b). The horizontal lines in graph (c) mark the theoretical peak values for EC assuming the same migration behavior as the isotopes.

significantly. Linear regression line slopes were found to be between 0.79 and 1.20 with a mean value of 0.97 being near to the optimal value of '1', again except for uranine. More details including the omitted uranine values are provided in [ESM S3](#).

#### 4.3. Column transport experiments E4 to E6

The overall results of the natural precipitation water experiments E4 to E6 ([Fig. 4](#)) were generally similar to the results obtained for the synthetic rain sample using stable isotope analysis (E2) and for the NaCl application using EC for breakthrough detection (E1). However, as the absolute isotopic shift of the injection water was much less pronounced compared to the E2 experiment, a much coarser resolution of the BTCs was observed. Similar to E1, the breakthroughs of the precipitation waters were associated with significant EC changes; however, this time in the opposite direction ([Fig. 4c](#)). While EC peaks were observed at almost the same time as the isotopes, an information loss was evident as the normalized peak value of these inverse EC BTCs reached only ~80% to ~90% of the corresponding isotope peak (see theoretical peak values in [Fig. 4c](#)). Both observed transport phenomena are therefore further discussed.

### 5. Detailed analysis of the observed transport phenomena

#### 5.1. Influence of stable isotope analysis precision

For the synthetic rain sample (experiment E2), the tracer's SNR values for  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  were ~26 and ~28.5, respectively, which resulted in high resolution BTCs ([Fig. 3](#), except for some minor outliers). This SNR calculation was based on an initial tracer shift of  $\Delta(\delta^2\text{H}) \approx 26\text{‰}$  and  $\Delta(\delta^{18}\text{O}) \approx 5.7\text{‰}$  versus the reported IRMS precision of  $\pm 1\text{‰}$  ( $\delta^2\text{H}$ ) and  $\pm 0.2\text{‰}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ), respectively. The tracer SNRs within the series with natural precipitation waters, however, decreased to significantly smaller values, in some cases to values close to and even below 10. Given these conceptional differences, IRMS precision was included in the BTC normalization procedure using [Eq. \(3\)](#) instead of [Eq. \(2\)](#). The resulting normalized BTCs and the corresponding precision confidence intervals are shown in [Fig. 5](#).

The BTC shapes of the old snow, of the mountain rain and, accepting

a slightly higher uncertainty, also of the  $\delta^2\text{H}$  component of the summer rain are still smooth and characterized by a rather small error margin. In contrast, the normalized BTC for the summer rain  $\delta^{18}\text{O}$ -experiment, characterized by the low initial SNR, became highly unstable and noticeably exceeded the possible mixing fraction range (0 to 1). It is evident that even slight deviations from the 'true' value can lead to an inaccurate and unsteady normalization. Eventually, this is attributed to the technical limitations in terms of accuracy and repeatability. Such small deviations can also be caused, among other reasons, by random and unavoidable errors during sampling itself and by simple rounding errors due to the device-limited measurement resolution.

In order to illustrate the effects of low SNRs on the quality of parameter estimation, a transport parameter calibration was performed for the old snow experiment and multiple SNR scenarios ([Table 7](#)), each constrained by the observed  $\delta^2\text{H}$  breakthrough data (marked in [Fig. 5](#)). For this purpose, the standard advection-dispersion equation (ADE) was applied in combination with a simple Monte-Carlo approach. A large range of BTCs (~5300 simulations), each based on mobile porosity and longitudinal dispersivity values randomly selected from a predefined range, was generated and eventually superimposed to define the BTC envelopes. The parameter range definition was manually adjusted until these envelopes approximately matched most of the measured data points during the peak, including their error margins.

The experiments demonstrate the importance of providing a clear isotopic contrast between injection and background water in order to obtain a sufficiently resolved breakthrough signal at the sample location. Any increase or decrease of measurement uncertainty (here: the IRMS precision) clearly affects the shape of each analyzed BTC. Errors are then further propagated, which influences the parameter calibration process, eventually leading to an increased or decreased bandwidth for all transport parameters, respectively. The actual impact, however, also depends on the examined parameter. Specifically, the results of the parameter estimation procedure ([Table 7](#)) show that the influence of the precision is much smaller for the mobile porosity than for the longitudinal dispersivity, especially for values representing higher laboratory errors.

Considering the results, a minimum SNR during the peak breakthrough of at least 10, preferably higher, is suggested to effectively limit uncertainty during parameter estimation. For advection-dominated 1-D



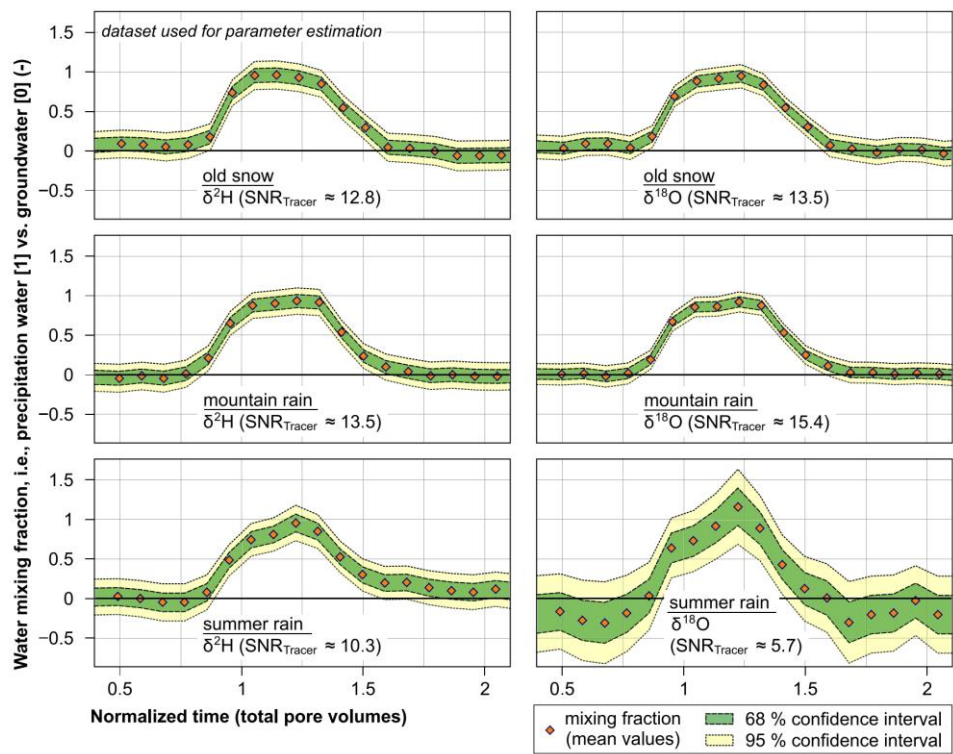


Fig. 5. Normalized BTCs for the old snow sample and the two rain samples, considering a normalization uncertainty due to IRMS precision for signatures of samples, tracer as well as background. For simplification, constant precision errors were assumed.

systems (sand column) and assuming sufficient amounts of injected tracer mass, peak values may only be slightly decreased as compared to the initial isotopic shift relative to the background. Hence, the previously mentioned ratio may be directly applied to the initial shift. However, higher initial SNRs (during tracer application) are required for columns with increased dispersive and non-equilibrium transport components (e.g., both silty sand columns) in order to obtain BTCs with reasonable resolutions.

Note that this laboratory-derived recommendation for minimum SNRs may not be directly applicable for field-scale applications as the tracer mass (here: the amount of precipitation water) required to achieve a reasonable resolution may increase beyond technical feasibility, at least for realistic isotopic shifts of natural waters. The only exception to this finding may apply to short-term and short-distance applications such as a push–pull test. For the Pirna study site one such example has been analyzed (documented in [ESM S4](#)) by employing a 2-

D flow and transport model. The numerical findings were compared to those from an injection test with following drift phase and from a two-well test: While mainly depending on the envisaged BTC resolution during the peak and on the technically feasible initial isotopic shift, the conservative modeling results indicate, in turn, that the amount of required injection water also depends on the injection method itself.

5.2. Reaction-induced modifications of electrical conductivity

By employing the hydrogeochemical simulation software PhreeqC ([Parkhurst and Appelo, 2013](#)), a series of 1-D numerical experiments was performed to reproduce the EC information loss, i.e., the reduction of the normalized peak value as observed in the transport experiments E4 to E6 ([Fig. 4c](#)). For these simulations, a virtual 1-D column was set-up, discretized into 200 equidistant mobile cells, and each linked to a stagnant cell representing the immobile zone. The initial pore water

Table 7  
Impact of low SNRs on parameter estimation using a simple ADE (example: well-graded sand, application of the old snow sample,  $\delta^2H$  BTC dataset).

assumed precision (‰)	SNR during peak (‰/‰)	range for mobile porosity (%)	range for longitudinal dispersivity (cm)	comment
±0.0	∞	31.7–31.8	0.17–0.18	no errors (diamonds in <a href="#">Fig. 5</a> )
±0.5	25.2	31.7–31.8	0.13–0.25	–
±1.0	12.6	31.3–32.0	0.11–0.45	standard laboratory error (~ green areas in <a href="#">Fig. 5</a> )
±1.5	8.4	31.1–32.2	0.08–0.66	–
±2.0	6.3	30.7–32.5	0.07–0.95	doubled laboratory error (~ light yellow areas in <a href="#">Fig. 5</a> )
±3.0	4.2	30.4–33.0	0.07–1.4	–
±4.0	3.2	30.0–33.5	0.06–2.3	–
±5.0	2.5	29.3–34.1	0.05–3.4	–



**Table 8**

Parameter ranges for ion exchange, mineral reactions, pH value offsets and non-equilibrium mass transfer rates employed for the 1-D reactive transport simulations.

reaction parameter	investigated parameter range	
	main analysis	selected scenarios
capacity of ion exchanger (mmol/L)	0–60	up to 120
carbonate mineral phase concentration (mmol/L)	0–2	up to 200
pH value offsets (-) <sup>a</sup>	0–0.9	1.2 and 1.4
dual-domain non-equilibrium mass transfer (1/d)	0.001 and 0.1	0.01
ionic strength of applied rainwater (mmol/kg <sub>w</sub> )	~0.3	~0.6

<sup>a</sup> relative to initially defined groundwater-saturated conditions, i.e.,  $\text{pH}_{\text{gw}} - \text{pH}_{\text{prec}}$

chemistry was defined according to the chemical composition of the Pirna groundwater (ESM S1). Initial ion exchanger compositions and mineral saturation states were calculated assuming equilibrium with the pore water. The actual transport simulations were then performed as 1-day injection pulses of water with low ionic strength comparable to the employed rain in the laboratory experiments (composition adapted from Appelo and Postma, 2010). The injection of virtual rain was followed by the simulation of a continuous flushing period with Pirna groundwater. Note that this numerical investigation focused solely on the variation of selected reaction types as already implemented in the standard reaction database of PhreeqC. Specifically, carbonate mineral reactions, ion exchange, and dual-domain mass transfer were analyzed regarding their potential impact on the model result. Reaction parameters including pH value were varied as listed in Table 8. Physical transport parameters (e.g., porosities) were taken from the parameter estimation results for the well-graded sand experiment (ESM S2) and kept constant for all model runs. Further reaction-induced variations of the porous media properties were not considered, as this would require thermal-hydraulic-mechanical-chemical, i.e., THMC capabilities of the reaction code.

In general, the model output indicates that mineral reactions, in combination with a sufficiently pronounced pH value offset relative to the ambient pore water, are most likely the main contributors to the observed EC modifications. Even for pH value offsets below 1 and comparably low mineral phase concentrations up to ~1 mmol/L, i.e., a still realistic range for the investigated sand column setup and the applied rainwater-groundwater combination, the EC modification is already significant (Table 9). Calculated information losses, i.e., the

relative reductions in the peak value cover a range between ~5% and ~19%, which fits the experimentally observed values. This behavior is further intensified with increasing pH value offset (data not shown). For example, the reductions were 30% and 40% in the scenarios with mineral phase concentrations of ~2 mmol/L and pH value offsets of 1.2 and 1.4, respectively. There is a transition range between ~0.06 and ~0.2 mmol/L, where the simulation of the mineral reaction proceeds stepwise, eventually leading to two superimposing, sometimes still distinguishable BTC peaks (Table 9). Note that for the investigated pH range, peak reductions remained stable also for scenarios with higher mineral phase concentrations up to 200 mmol/L. Contrary, the information loss is negligible ( $\leq 2\%$ ) for all scenarios with mineral concentrations lower than 0.04 mmol/L.

The normalized EC signal is further modified when ion exchange is additionally simulated, with relative changes up to 5% (observed at a pH offset of 1.4). However, exchanger capacities of more than 60 mmol/L have no additional effect on the simulation results and systems without mineral reactions seem to be not affected at all by ion exchange. At least for the simulated sand column (small immobile fraction), the influence of dual domain mass transfer on the EC information loss is negligible, with deviations of less than  $\pm 1\%$  (not shown in Table 9). Almost the same applies for the ionic strength of the injected rainwater pulse. On a relative scale, higher ionic strengths of the pulsed injection water may eventually lead to a slightly more dampened normalized EC signal. However, the effective differences in the information loss are below 2% when comparing the two investigated ionic strengths.

In summary, the discussed processes form a rather complex reaction system showing a non-linear correlation between the parameters and their contribution to the accompanying EC modification. Nevertheless, additional EC measurements can eventually assist to slightly increase the accuracy that is achievable by parameter estimation, at least indirectly, as the EC observations due to precipitation water migration can serve as simultaneous constraints.

## 6. Conclusions

This study showed that precipitation waters are generally suitable as injection waters in artificial tracer tests for characterizing the flow and transport conditions in groundwater systems over short distances and where experiments are limited to a relatively short duration. Here, they can be employed as valid substitutes to pure deuterium oxide or water-<sup>18</sup>O avoiding an extensive everyday use of these often highly

**Table 9**

Calculated information losses relative to a conservative tracer. Given are selected results for a dual-domain mass transfer rate of  $0.1 \text{ d}^{-1}$  and an ionic strength of  $0.3 \text{ mmol/kg}_w$  for the rainwater.

mineral phases (mmol/L)	exchanger capacity (mmol/L)	relative peak reduction in % with $\text{pH}_{\text{gw}} - \text{pH}_{\text{prec}}$					
		0	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9
0	all scenarios	~1% and less					
0.02	all scenarios	between 1.3% and 1.5%					
0.04	all scenarios	between 1.6% and 1.7%					
0.063	0	4.8	2.6/ ~6 <sup>a</sup>	2.0/ ~8 <sup>a</sup>	1.9/ ~ <sup>a</sup>	1.9/ ~ <sup>a</sup>	1.9/ ~ <sup>a</sup>
	30	5.2	2.2/ ~6 <sup>a</sup>	2.0/ ~8 <sup>a</sup>	1.9/ ~ <sup>a</sup>	2.5/ ~ <sup>a</sup>	1.9/ ~ <sup>a</sup>
	60	5.2	2.2/ ~6 <sup>a</sup>	2.0/ ~8 <sup>a</sup>	1.9/ ~ <sup>a</sup>	1.8/ ~ <sup>a</sup>	1.9/ ~ <sup>a</sup>
0.1	0	4.8	5.9	7.8	2.9/ ~11 <sup>a</sup>	2.5/ ~ <sup>a</sup>	2.4/ ~ <sup>a</sup>
	30	5.2	6.3	8.0	2.8/ ~11 <sup>a</sup>	2.5/ ~ <sup>a</sup>	2.4/ ~ <sup>a</sup>
	60	5.2	6.4	7.9	2.8/ ~11 <sup>a</sup>	2.5/ ~ <sup>a</sup>	2.4/ ~ <sup>a</sup>
0.2	0	4.8	6.0	7.8	10.8	15.1	8.2/ ~17 <sup>a</sup>
	30	5.2	6.4	8.3	11.3	15.1	6.1/ ~17 <sup>a</sup>
	60	5.2	6.4	8.4	11.4	15.2	6.1/ ~17 <sup>a</sup>
1 (and greater)	0	4.8	6.0	7.9	10.8	15.1	18.0
	30	5.2	6.4	8.3	11.3	16.0	19.1
	60	5.2	6.4	8.4	11.4	16.0	19.2

<sup>a</sup> two superimposing peaks → range between 'outer peak' (1st value) and, if distinguishable, the 'inner' peak (2nd value)



concentrated isotope tracers in order to preserve the natural signatures that persist in the environment.

The experimental results confirm the strongly conservative behavior of the two water isotope tracer components, while, in contrast, the benefit of measuring and interpreting EC signals is far less clear, even as an auxiliary tracer. This results mostly from the occurrence of water–sediment reactions that would typically be triggered by the mineral under-saturation of the precipitation water.

The isotope-related simulations illustrate the need for considering the uncertainties induced by the technical limitations of stable isotope analysis, as they clearly affect the inversion process that extracts the hydrogeological properties from the collected multi-tracer data. A universally valid recommendation for the required initial isotopic difference between tracer and background cannot be provided. However, a suggestion for this required difference can be derived from pre-experimental conservative model simulations. Hereby, approximately a SNR of 10 as target value during the breakthrough peak might be considered as a possible ‘rule of thumb’. The supporting EC-related model simulations clearly confirmed the need for using appropriate reactive transport codes to include the peak modifications if EC is employed as an additional constraint.

Future research should focus on the influence of analytical precision for parameter estimation in the context of field-scale tracer applications in heterogeneous aquifers. Due to the relatively high analytical costs that are associated at least with the still prevalent IRMS systems, a data worth analysis (e.g., Wallis et al., 2014) should be performed to define optimized sample amounts and frequencies. Finally, more detailed investigations should be envisaged to clarify possible EC signal changes during the use of precipitation waters for systems with more significant non-equilibrium conditions.

#### CRedit authorship contribution statement

**Martin Binder:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing, Visualization, Funding acquisition. **Diana Burghardt:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation, Resources, Writing - original draft, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Christian Engelmann:** Investigation, Formal analysis, Writing - review & editing, Visualization. **Felix Tritschler:** Conceptualization, Investigation, Validation, Formal analysis, Writing - review & editing. **Elisabeth Simon:** Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Henning Prommer:** Conceptualization, Writing - review & editing, Supervision, Funding acquisition. **Peter Dietrich:** Conceptualization, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Rudolf Liedl:** Conceptualization, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Falk Händel:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing.

#### Acknowledgement/ funding information

Joanne Vanderzalm and Luisa Schmidt are thanked for providing critical internal reviews. Furthermore, Patricia Stock, Thomas Fichtner, Fritz-Florian Kalwa, Stephan Seibert, James Jamieson, Adam Siade, Charles Werth, Robert Pinzinger and Stephan Klotzsch are acknowledged for their participation in scientific discussions. We would also like to thank the staff members of the Institute of Groundwater Management for their support.

This study was funded by the German Research Foundation (DFG, grant numbers BU 3083/3-1, LI 727/24-1, DI 833/17-1, WA 3973/6-1 and INST 269/436-1 FUGG). Travel funding for research stays at the Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation and at the University of Western Australia was jointly awarded by the Graduate Academy of TU Dresden and by the German Academic

Exchange Service (DAAD, greatlipid4all program, grant number 2016\_55).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data (ESM S1: “Experimental schemes and ground-water sampling details”; ESM S2: “Comparative parameter estimation for the laboratory column tests with synthetic rain”; ESM S3: “Statistical analysis for the laboratory column tests with synthetic rain”; ESM S4: “Field-scale simulations for precipitation water applications”; Figshare data repository (Binder et al., 2019b) with digital versions of the experimental data as shown in Figs. 2, 3 and 4) to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.123982>.

#### References

- Adomako, D., Maloszewski, P., Stumpp, C., Osae, S., Akiti, T.T., 2010. Estimating groundwater recharge from water isotope ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) depth profiles in the Densu River basin, Ghana. *Hydrolog. Sci. J.* 55 (8), 1405–1416. <https://doi.org/10.1080/02626667.2010.527847>.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2010. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 649.
- Arye, G., Dror, I., Berkowitz, B., 2011. Fate and transport of carbamazepine in soil aquifer treatment (SAT) infiltration basin soils. *Chemosphere* 82 (2), 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.062>.
- Becker, M.W., Coplen, T.B., 2001. Technical Note: Use of deuterated water as a conservative artificial groundwater tracer. *Hydrogeol. J.* 9, 512–516. <https://doi.org/10.1007/s100400100157>.
- Binder, M., Tritschler, F., Burghardt, D., Klotzsch, S., Dietrich, P., Liedl, R., Händel, F., 2019a. Technical Note: Application of snowmelt as an active and inexpensive dual isotope groundwater tracer. *Hydrogeol. J.* 27 (1), 423–433. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-01917-6>.
- Binder, M., Burghardt, D., Engelmann, C., Tritschler, F., Simon, E., Prommer, H., Dietrich, P., Liedl, R., Händel, F., 2019b. Comparative experiments with precipitation waters, synthetic rain and three classical tracers: Results from batch tests and column tracer experiments. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.7928147>.
- Brady, N.C., Weil, R.R., 2002. *The Nature and Properties of Soils*, 13th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, pp. 960.
- Burton Jr., G.A., Pitt, R.E., 2001. *Stormwater Effects Handbook - A Toolbox for Watershed Managers, Scientists, and Engineers*, 1st ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 928.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16 (4), 436–468. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v16i4.8993>.
- Davis, S.N., Thompson, G.M., Bentley, H.W., Stiles, G., 1980. Ground-Water Tracers - A Short Review. *Groundwater* 18 (1), 14–23. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1980.tb03366.x>.
- Dietze, M., Dietrich, P., 2012. Evaluation of vertical variations in hydraulic conductivity in unconsolidated sediments. *Groundwater* 50 (3), 450–456. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2011.00854.x>.
- Fichtner, T., Dong, L., Stefan, C., 2015. Influence of environmental conditions on the stability of dye tracers Brilliant Blue FCF, Uranine and Eosin Y. In: 42nd IAH Congress (AQUA2015), Rome, Italy, 13.09–18.09.
- Garnier, J.M., Crampon, N., Préaux, C., Porel, G., Vreux, M., 1985. Traçage par  $^{13}\text{C}$ ,  $^{2}\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$  et uranine dans la nappe de la craie sénonienne en écoulement radial convergent (Béthune, France). *J. Hydrol.* 78, 379–392. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(85\)90114-3](https://doi.org/10.1016/0022-1694(85)90114-3).
- Greskowiak, J., Prommer, H., Massmann, G., Nützmann, G., 2006. Modeling Seasonal Redox Dynamics and the Corresponding Fate of the Pharmaceutical Residue Phenazone During Artificial Recharge of Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 40 (21), 6615–6621. <https://doi.org/10.1021/es052506t>.
- Händel, F., Binder, M., Dietze, M., Liedl, R., Dietrich, P., 2016. Experimental recharge by small-diameter wells: the Pina, Saxony, case study. *Environ. Earth Sci.* 75, 930. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5701-7>.
- Hangen, E., Gerke, H.H., Schaaf, W., Hüttl, R.F., 2005. Assessment of preferential flow processes in a forest-reclaimed lignitic mine soil by multicell sampling of drainage water and three tracers. *J. Hydrol.* 303, 16–37. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.07.009>.
- IAEA/GNIP, 2014. IAEA/GNIP precipitation sampling guide, version 2.02. The Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) and IAEA: Vienna, Austria.
- James, E.R., Manga, M., Rose, T.P., Hudson, G.B., 2000. The use of temperature and the isotopes of O, H, C, and noble gases to determine the pattern and spatial extent of groundwater flow. *J. Hydrol.* 237, 100–112. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00303-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00303-6).
- Käss, W., 2004. *Lehrbuch der Hydrogeologie Vol. 9, Geohydrologische Markierungstechnik*, 2nd ed. Borntraeger: Stuttgart, Germany, 2004; p. 557.
- Koeniger, P., Leibundgut, C., Link, T., Marshall, J.D., 2010. Stable isotopes applied as water tracers in column and field studies. *Org. Geochem.* 41 (1), 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.07.006>.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22, 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>.
- Luhmann, A.J., Covington, M.D., Alexander, S.C., Chai, S.Y., Schwartz, B.F., Groten, J.T.,

- Alexander Jr., C., 2012. Comparing conservative and nonconservative tracers in karst and using them to estimate flow path geometry. *J. Hydrol.* 448–449, 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.04.044>.
- Mali, N., Urbanc, J., Leis, A., 2007. Tracing of water movement through the unsaturated zone of a coarse gravel aquifer by means of dye and deuterated water. *Environ. Geol.* 51 (8), 1401–1412. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0437-4>.
- Maloszewski, P., Herrmann, A., Zuber, A., 1999. Interpretation of tracer tests performed in fractured rock of the Lange Bramke basin, Germany. *Hydrogeol. J.* 7, 209–218. <https://doi.org/10.1007/s100400050193>.
- Mastrocicco, M., Prommer, H., Pasti, L., Palpacelli, S., Colombani, N., 2011. Evaluation of Saline Tracer Performance during Electrical Conductivity Groundwater Monitoring. *J. Cont. Hydrol.* 123, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.01.001>.
- Mook, W.G., de Vries, J.J., 2001. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle – Principles and Applications. Volume I – Introduction. UNESCO and IAEA: Paris, France and Vienna, Austria; p. 185.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey: Washington, D.C., USA and Reston, VA, USA; p. 519.
- Schoen, R., Gaudet, J.P., Bariac, T., 1999. Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. *J. Hydrol.* 215, 70–81. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00262-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00262-5).
- Seibert, S., Prommer, H., Siade, A., Harris, B., Trefry, M., Martin, M., 2014. Heat and mass transport during a groundwater replenishment trial in a highly heterogeneous aquifer. *Water Resour. Res.* 50 (12), 9463–9483. <https://doi.org/10.1002/2013WR015219>.
- Singha, K., Li, L., Day-Lewis, F.D., Regberg, A.B., 2011. Quantifying solute transport processes: are chemically “conservative” tracers electrically conservative? *Geophysics* 76 (1), F53–F63. <https://doi.org/10.1190/1.3511356>.
- Tsujimura, M., Abe, Y., Tanaka, T., Shimada, J., Higuchi, S., Yamanaka, T., Davaa, G., Oyunbaatar, D., 2007. Stable isotopic and geochemical characteristics of groundwater in Kherlen River basin, a semi-arid region in eastern Mongolia. *J. Hydrol.* 333, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.07.026>.
- Tritschler, F., Binder, M., Händel, F., Burghardt, D., Dietrich, P., Liedl, R., 2019. Methods Note: Collected rainwater as cost-efficient source for aquifer tracer testing. Groundwater, early view. <https://doi.org/10.1111/gwat.12898>.
- van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., 1976. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. - Analytical Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40 (4), 473–480. <https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x>.
- Vienken, T., Huber, E., Kreck, M., Huggenberger, P., Dietrich, P., 2017. How to chase a tracer – combining conventional salt tracer testing and direct push electrical conductivity profiling for enhanced aquifer characterization. *Adv. Water Resour.* 99, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2016.11.010>.
- Wallis, I., Moore, C., Post, V., Wolf, L., Martens, E., Prommer, H., 2014. Using predictive uncertainty analysis to optimise tracer test design and data acquisition. *J. Hydrol.* 515, 191–204. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.04.061>.



## Journal of Hydrology : Binder et al. (2019b) - Ergänzungsmaterialien

### **Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers**

Martin Binder <sup>a,b,\*</sup>, Diana Burghardt <sup>a</sup>, Christian Engelmann <sup>a,b</sup>, Felix Tritschler <sup>a,c</sup>, Elisabeth Simon <sup>a</sup>, Henning Prommer <sup>d,e</sup>, Peter Dietrich <sup>c,f</sup>, Rudolf Liedl <sup>a</sup>, Falk Händel <sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Dresden, Institute of Groundwater Management, Bergstraße 66, D-01069 Dresden, Germany

<sup>b</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research - UFZ, Department Environmental Informatics, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>c</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research - UFZ, Department Monitoring and Exploration Technologies, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>d</sup> CSIRO Land and Water, Private Bag 5, Wembley, WA 6913, Australia

<sup>e</sup> University of Western Australia, School of Earth Sciences, Crawley, WA 6009, Australia

<sup>f</sup> University of Tübingen, Department of Geosciences, Hölderlinstr. 12, D-72074 Tübingen, Germany

\* Corresponding author (martin.binder@tu-dresden.de and martin.binder@ufz.de, Tel: +49-351-463-42557, Fax: +49-351-463-42552, ORCID: 0000-0003-2296-0582)

### **ESM S1: Experimental schemes and groundwater sampling details**

#### **Laboratory experiments**

In the present study, 24-h batch stability experiments as well as experiments with sediment-packed columns were performed as described in the main text. To further illustrate the employed experimental procedure, Figure S1-1 and Figure S1-2 show the experimental setup scheme for the batch tests and the column experiments, respectively.

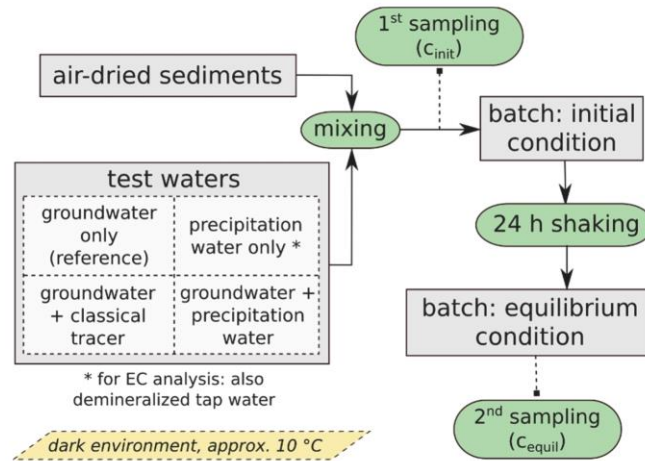
#### *Batch Stability Tests*

In total, five sediments were compared in the batch experiments, specifically 'well-graded sand', 'poorly-graded sand', 'silty sand', 'silty sand with kaolinite clay' and 'silty sand with montmorillonite clay'. Note that only one of the test waters mentioned in Figure S1-1 was applied for each batch and that the experiments were performed in multiple, sequential series due to the limited capacity of the employed overhead shaker (12 bottles maximum). The 1<sup>st</sup> sampling was performed shortly, i.e., typically within a 10-minute time frame before the start of the shaker.

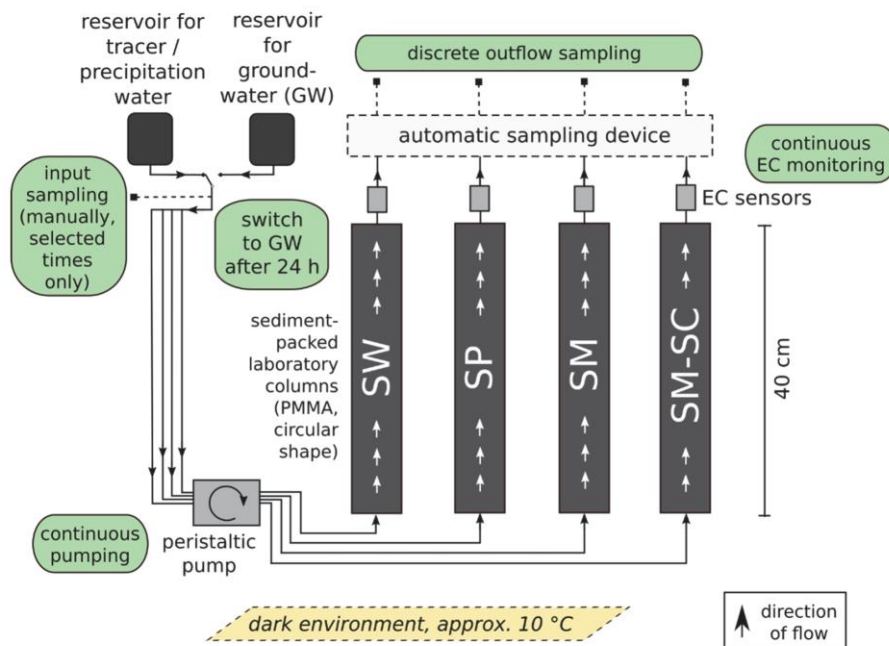
#### *Column transport experiments*

The sample 'silty sand with montmorillonite clay' was not included in the column experiments due to the very low permeability and due to the increased shrink-swell capacity of this sample (relative to the other sediments). A-priori to each experiment, the switch (see upper left part of Figure S1-2), realized as a three-way-valve in the real column setup, was connected to the reservoir with groundwater from Pirna allowing to flush the columns with the background water. For the first 24 hours of each flow experiment, the switch was then set to the tracer reservoir to generate the tracer pulse. Subsequently, it was switched back to groundwater for the rest of the experiment.





**Figure S1-1.** Experimental setup scheme for the 24-h batch stability experiments.



**Figure S1-2.** Experimental setup scheme for the column flow experiments. (SW ... well-graded sand, SP ... poorly-graded sand, SM ... silty sand, SM-SC ... silty sand with kaolinite clay)

### Groundwater sampling

Exemplarily, data from four groundwater sampling series performed in October 2017 (two days in row, twice per day) is shown in Table S1.1. Samples were obtained from 11 observation points (10 x 1" [G-labeled wells] and 1x 5" inner diameter [FI 7]) located at the study site (Figure 1 in the main text). For this, small-sized bailers were employed for the 1"

observation points and a 2" submersible sampling pump (Co. Grundfos) was used for the 5" observation point. Directly on-site, electrical conductivities (EC), pH values and redox potentials were measured (all Co. WTW) immediately after sampling. Anion analysis was performed off-site via ion chromatography (Co. DIONEX), while cation concentrations were measured with atom adsorption spectroscopy (Co. Varian). The rH value, i.e., the relative hydrogen score, was calculated using Nernst's equation.

**Table S1.1:** Chemical composition of 'Pirna groundwater' – example data from 2017.

parameter	unit	23/10/2017 # 1	23/10/2017 # 2	24/10/2017 # 1	24/10/2017 # 2	averaged value
<i>environmental parameters</i>						
pH value	-	6.1–6.4	6.1–6.5	6.1–6.5	6.1–6.5	6.3
EC	µS/cm	529–645	529–638	528–657	534–642	567
redox potential	mV	421–620	483–593	458–597 <sup>a</sup>	453–593	554
rH value	-	28–34	30–34	29–34 <sup>a</sup>	28–34	32 (slightly oxidizing)
<i>major anions</i>						
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mmeq/L	1.93–3.35	1.93–2.66	2.18–3.49	2.04–4.51	2.61
Cl <sup>-</sup>	mmeq/L	0.85–1.01	0.96–2.08	0.85–1.02	0.85–1.02	0.99
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mmeq/L	0.16–0.22	0.20–0.25	0.14–0.25	0.14–0.22	0.19
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mmeq/L	2.33–2.81	2.33–3.21	2.25–2.58	2.27–2.75	2.50
<i>major cations</i>						
K <sup>+</sup>	mmeq/L	0.10–0.20	0.10–0.22	0.10–0.18	0.10–0.28	0.13
Na <sup>+</sup>	mmeq/L	0.77–1.23	0.90–1.23	0.76–1.08	0.76–1.03	0.92
Ca <sup>2+</sup>	mmeq/L	2.27–3.40	2.69–3.68	2.89–3.34	2.88–3.52	3.08
Mg <sup>2+</sup>	mmeq/L	1.37–2.71	1.33–1.78	1.45–1.62	1.37–1.70	1.53

<sup>a</sup> significant outlier removed (redox potential of 872 mV → rH value of 43 exceeding the range from 0 to 42)

Please note, that previous sampling campaigns at the Pirna study site, conducted at least once per year, as well as current measurements show similar results with relatively small deviations to the presented data only.

### Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers

Martin Binder <sup>a,b,\*</sup>, Diana Burghardt <sup>a</sup>, Christian Engelmann <sup>a,b</sup>, Felix Tritschler <sup>a,c</sup>,  
Elisabeth Simon <sup>a</sup>, Henning Prommer <sup>d,e</sup>, Peter Dietrich <sup>c,f</sup>, Rudolf Liedl <sup>a</sup>, Falk Händel <sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Dresden, Institute of Groundwater Management, Bergstraße 66, D-01069 Dresden, Germany

<sup>b</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research - UFZ, Department Environmental Informatics, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>c</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research - UFZ, Department Monitoring and Exploration Technologies, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>d</sup> CSIRO Land and Water, Private Bag 5, Wembley, WA 6913, Australia

<sup>e</sup> University of Western Australia, School of Earth Sciences, Crawley, WA 6009, Australia

<sup>f</sup> University of Tübingen, Department of Geosciences, Hölderlinstr. 12, D-72074 Tübingen, Germany

\* Corresponding author (martin.binder@tu-dresden.de and martin.binder@ufz.de, Tel: +49-351-463-42557, Fax: +49-351-463-42552, ORCID: 0000-0003-2296-0582)

### ESM S2: Comparative parameter estimation for the laboratory column tests with 'synthetic rain'

#### Methods

The experimentally obtained breakthrough curves (BTC) were reproduced to realize a cross-check for plausibility. For this, best-fitting transport parameters were determined by inverse modelling using the CXTFIT algorithm (Toride et al., 1995). Specifically, the dual domain mass transfer approach (DDMT), as originally presented by van Genuchten and Wierenga (1976), was used to simulate solute transport. Here, transport in the mobile domain is described as

$$n_m \times R \times \frac{\partial C_m}{\partial t} = -n_m \times v \times \frac{\partial C_m}{\partial x} + n_m \times \alpha_L \times v \times \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} + \omega \times (C_{im} - C_m) , \quad (1)$$

while concentrations in the immobile domain are described by

$$n_{im} \times R \times \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \omega \times (C_m - C_{im}) , \quad (2)$$

where  $n_m$  and  $n_{im}$  are the mobile and immobile porosities (total porosity  $n = n_m + n_{im}$ ).  $C_m$  and  $C_{im}$  denote the respective tracer concentrations,  $\alpha_L$  is the longitudinal dispersivity,  $v$  is the pore velocity and  $x$  is the travel distance (here: column length). The retardation factor  $R$  represents equilibrium sorption processes in both domains and  $t$  is time. Finally,  $\omega$  is the dual domain mass transfer coefficient that controls the rate of mass exchange between the mobile and immobile domain.

The calibration via CXTFIT was performed for  $n_m$ ,  $n_{im}$ ,  $\alpha_L$  and  $\omega$ . Hereby, a 1-day injection of a virtually conservative tracer was simulated for each sediment and each tracer type using the 'inverse problem' mode of STANMOD (Šimůnek et al., 1999).



In some cases, where the included optimization approach failed to reproduce the BTCs using physically realistic parameters, the calibration process was repeated iteratively with changing degrees of freedom (i.e., some parameters were manually adjusted) to achieve a both mathematically and visually satisfactory calibration result. For the case of the uranine BTCs, 1<sup>st</sup> order decay and linear sorption were selected as additional processes to reproduce the BTCs at least regarding their approximate peak time and level.

## Results

The inversely fitted parameter values are listed in Table S2.1, while Figure S2.1 shows the simulated BTCs in direct comparison to the experimentally obtained BTCs.

**Table S2.1.** Calibrated parameter values for  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  assuming a physical non-equilibrium system. The values are marked with 'H' and 'O', respectively. Mean values ( $\bar{x}$ ) and bandwidth (min/max) of the inverse modelling results including synthetic rain, potassium bromide, sodium chloride and uranine are listed as well. Applied quality criteria for calibration were  $R^2$  and RMSE as well as optical similarity between real and simulated data. Please note, that 1<sup>st</sup> order decay with coefficients between  $\sim 0.15$  and  $0.35$  1/d (except for the well-graded sand BTC) and linear sorption were assumed for uranine to realize the peak values.

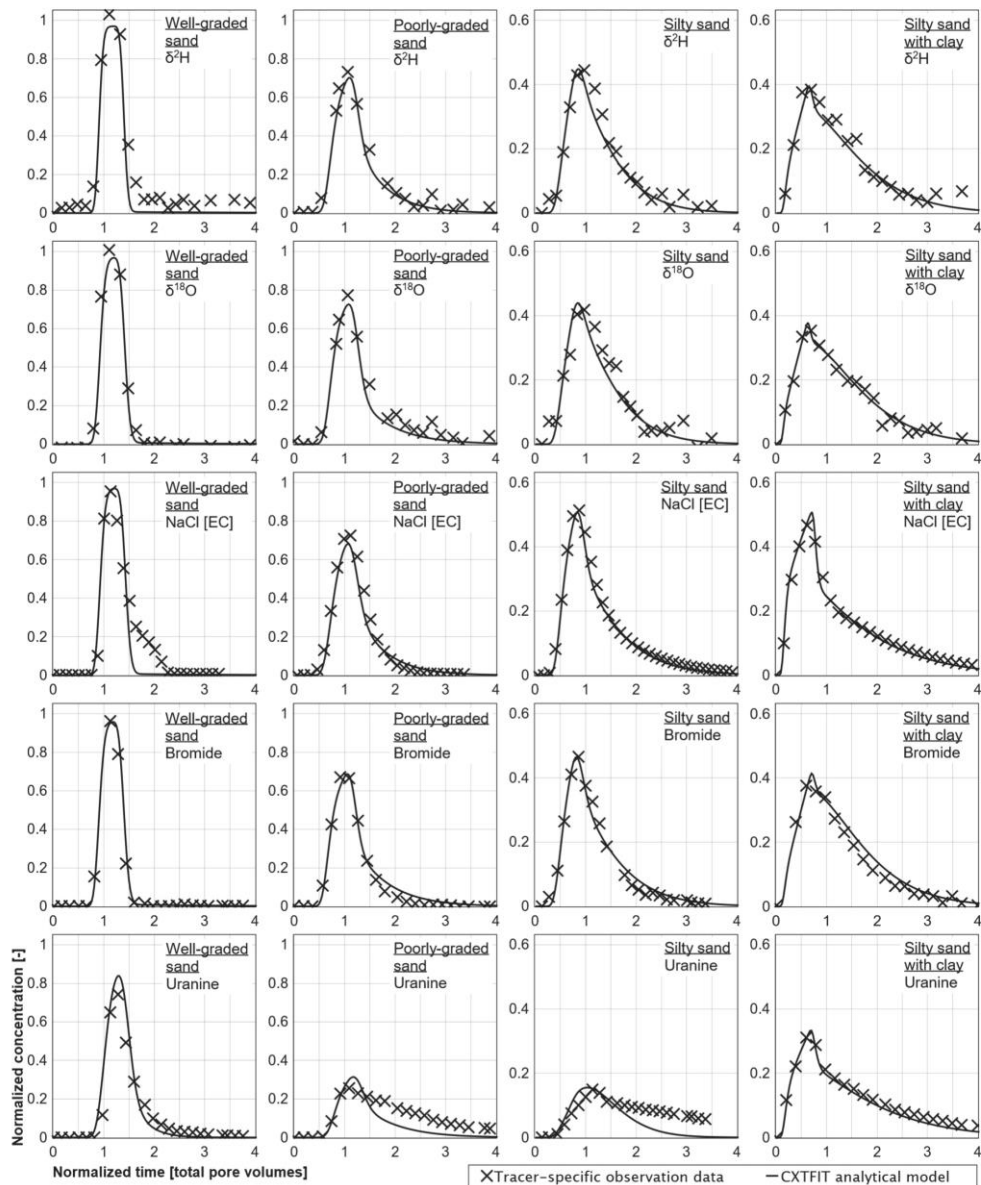
sediment	well-graded sand	poorly-graded sand	silty sand	silty sand with kaolinite clay
$n_m$ (%)	H: 32.1 O: 32.2 $\bar{x}$ : 32.1 min: 31.6 max: 32.3	H: 21.2 O: 20.9 $\bar{x}$ : 20.7 min: 19.8 max: 21.5	H: 16.7 O: 16.4 $\bar{x}$ : 15.9 min: 14.6 max: 16.7	H: 7.2 O: 5.8 $\bar{x}$ : 6.5 min: 5.8 max: 7.2
$n_{im}$ (%)	H: 2.6 O: 2.5 $\bar{x}$ : 2.6 min: 2.4 max: 3.1	H: 8.2 O: 7.9 $\bar{x}$ : 8.4 min: 7.6 max: 9.3	H: 13.7 O: 14.0 $\bar{x}$ : 14.5 min: 13.7 max: 15.8	H: 24.9 O: 26.3 $\bar{x}$ : 25.6 min: 24.9 max: 26.3
$a_L$ (cm)	H: 0.16 O: 0.16 $\bar{x}$ : 0.19 min: 0.15 max: 0.32	H: 0.50 O: 0.54 $\bar{x}$ : 0.55 min: 0.49 max: 0.64	H: 1.16 O: 1.20 $\bar{x}$ : 1.16 min: 0.91 max: 1.36	H: 1.94 O: 1.80 $\bar{x}$ : 2.17 min: 1.80 max: 2.99
$\omega$ (d <sup>-1</sup> )	H: 0.01 O: 0.01 $\bar{x}$ : 0.01 min: 0.01 max: 0.04	H: 0.11 O: 0.08 $\bar{x}$ : 0.12 min: 0.08 max: 0.15	H: 0.20 O: 0.21 $\bar{x}$ : 0.24 min: 0.16 max: 0.45	H: 0.36 O: 0.40 $\bar{x}$ : 0.35 min: 0.26 max: 0.43
$R$ (-)	H: 1.0 O: 1.0 $\bar{x}$ : N/A min: 1.0 max: 1.08 <sup>a</sup>	H: 1.0 O: 1.0 $\bar{x}$ : N/A min: 1.0 max: 1.20 <sup>a</sup>	H: 1.0 O: 1.0 $\bar{x}$ : N/A min: 1.0 max: 1.15 <sup>a</sup>	H: 1.0 O: 1.0 $\bar{x}$ : N/A min: 1.0 max: 1.15 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> adjusted retardation factor required for uranine breakthrough only



Electronic Supplementary Material S2 :  
Comparative parameter estimation for the laboratory column tests with 'synthetic rain'

page 3 of 4



**Figure S2.1** (adapted from Figure 3 in the main text). Comparison of normalized tracer-specific observation data and simulation values based on transport parameters obtained from CXTFIT parameter estimation (see Table S2.1). Note that concentration scales differ.

## References

- Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., Šejna, M., Toride, N., Leij, F.J., 1999. The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation. Versions 1.0 and 2.0, IGWMC - TPS – 71. International Ground Water Modeling Center and Colorado School of Mines: Golden, CO, USA; 32p.
- Toride, N., Leij, F.J., van Genuchten, M.T., 1995. *The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments - Research Report No. 137*. U.S. Salinity Laboratory, Agricultural Research Service & U.S. Department of Agriculture: Riverside, CA and Washington, D.C., USA; 131 p.
- van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., 1976. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. - Analytical Solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40(4): 473-480, doi: 10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x

### Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers

Martin Binder <sup>a,b,\*</sup>, Diana Burghardt <sup>a</sup>, Christian Engelmann <sup>a,b</sup>, Felix Tritschler <sup>a,c</sup>,  
Elisabeth Simon <sup>a</sup>, Henning Prommer <sup>d,e</sup>, Peter Dietrich <sup>c,f</sup>, Rudolf Liedl <sup>a</sup>, Falk Händel <sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Dresden, Institute of Groundwater Management, Bergstraße 66, D-01069 Dresden, Germany

<sup>b</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research - UFZ, Department Environmental Informatics, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>c</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research - UFZ, Department Monitoring and Exploration Technologies, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>d</sup> CSIRO Land and Water, Private Bag 5, Wembley, WA 6913, Australia

<sup>e</sup> University of Western Australia, School of Earth Sciences, Crawley, WA 6009, Australia

<sup>f</sup> University of Tübingen, Department of Geosciences, Hölderlinstr. 12, D-72074 Tübingen, Germany

\* Corresponding author (martin.binder@tu-dresden.de and martin.binder@ufz.de, Tel: +49-351-463-42557, Fax: +49-351-463-42552, ORCID: 0000-0003-2296-0582)

### ESM S3: Statistical analysis for the laboratory column tests with 'synthetic rain'

#### Methods

##### *Regression analysis and calculation of quality criterions*

A statistical comparison of the breakthrough behavior of all applied artificial tracer substances was performed to quantify the difference in-between the substances. This included a simplified regression analysis in relation to the position of the breakthrough (first arrival time, peak, late-time behavior) as well as the calculation of four quality criterions.

For the regression analysis, the respective linear models implemented in the package 'car' (Fox and Weisberg, 2011) for the statistical software suite 'R' (R Core Team, 2019) were employed together with the 'scatterplotmatrix' visualization function (same package).

The Root Mean Square Error (RMSE) and the Mean Absolute Error (MAE) are absolute metrics quantifying the 'error' between two series of variables. Contrary to MAE, RMSE directly penalizes variances and is more vulnerable to outliers, but can outperform MAE in some cases when the differences are less pronounced. Both metrics should be calculated together to avoid misleading conclusions. The weighted coefficient of determination  $wR^2$  can be employed to calculate the relative amount of variance (e.g., Krause et al., 2015) between variables. Finally, the index of agreement can be used to directly detect proportional as well as additive differences. Like  $wR^2$ , a value of 1 indicates a perfect match, while 0 indicates no agreement (Willmot, 1981). For the calculation of the mentioned criterions, the package 'hydroGOF' (Zambrano-Bigiarini, 2017) for R was employed.

### *Standardization of the time series*

The respective normalized concentration BTCs of each realized laboratory scenario (tracer type, sediment type) were compared, using the normalized time scale, i.e., the total pore volumes exchanged and the respective sediments (see main text) as connecting elements. Hereby, the real sampling time series were transferred into time series with standardized times as logistical reasons required slightly different sampling times in the experiments.

The Akima spline interpolation (Akima, 1969), which is known for providing smooth and natural fitting curves with a high precision and efficiency, was applied for this. For the present study, the respective Akima interpolation function directly implemented in the QtiPlot software package was employed (see Vasilief, 2019).

As most sampling intervals in the respective experiments E1 to E3 were situated in the range from  $\sim 0.15$  to  $\sim 0.2$  total pore volumes (excluding 'outliers' and with a slight tendency to the lower values), a fixed interval of  $1/6$  total pore volumes was selected. The statistical analysis focused on the breakthrough time range where data is available for all tracers and all sediments. In particular, the initial value and all values after  $\sim 3.33$  total pore volumes were not considered.

## **Results**

### *Time-series with standardized sample times*

Figure S3.1 shows the standardized timeseries based on the Akima interpolation scheme in direct comparison to the original data extracted from the laboratory experiments. These time-series are used hereafter for the statistical analysis.

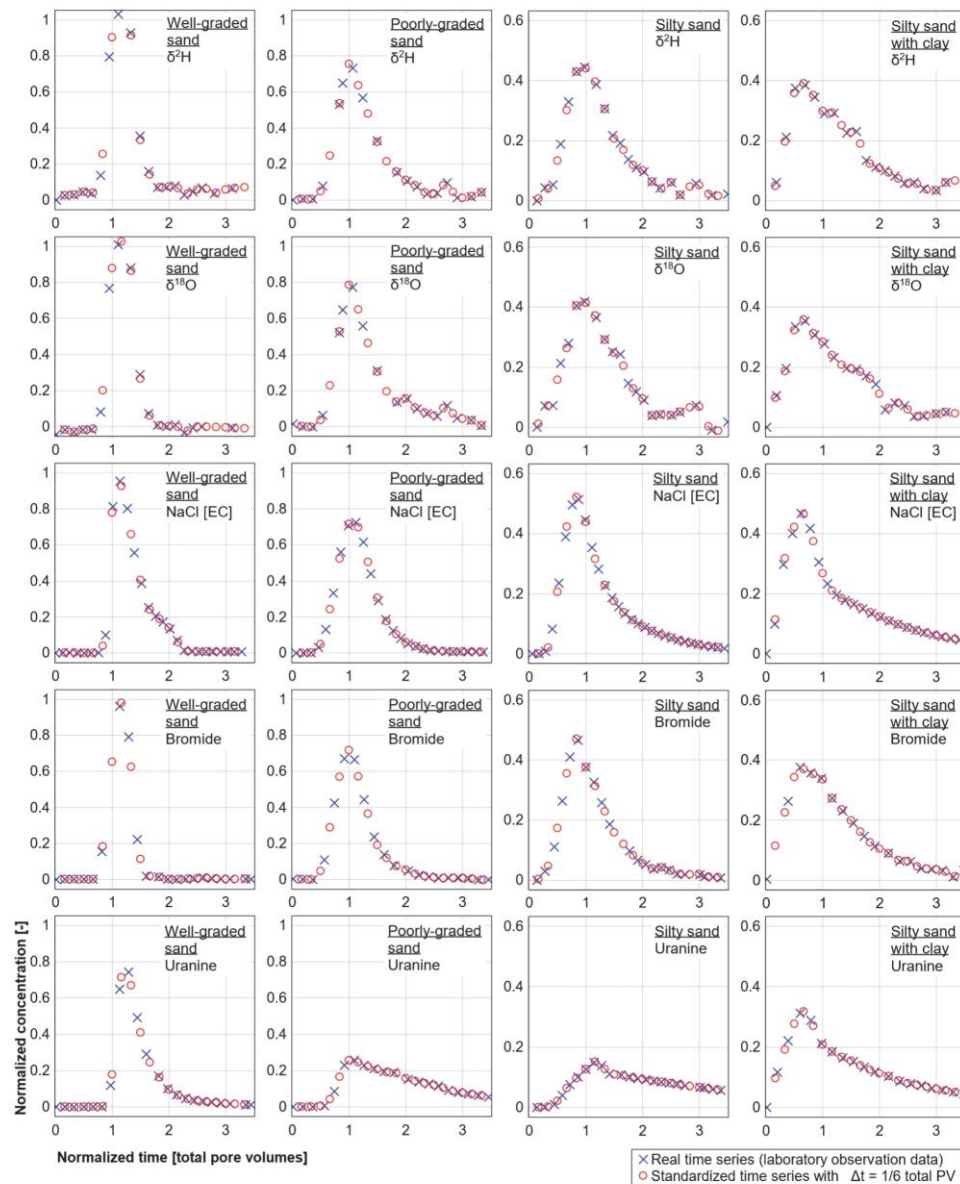
### *Regression analysis / scatterplot matrices*

The normalized BTCs (based on the standardized time series) are compared to each other as scatter plot matrices shown in the Figures S3.2 to S3.5. Accompanying linear regression lines were calculated as listed in the Tables S3.1 to S3.4 (next to the respective matrices).

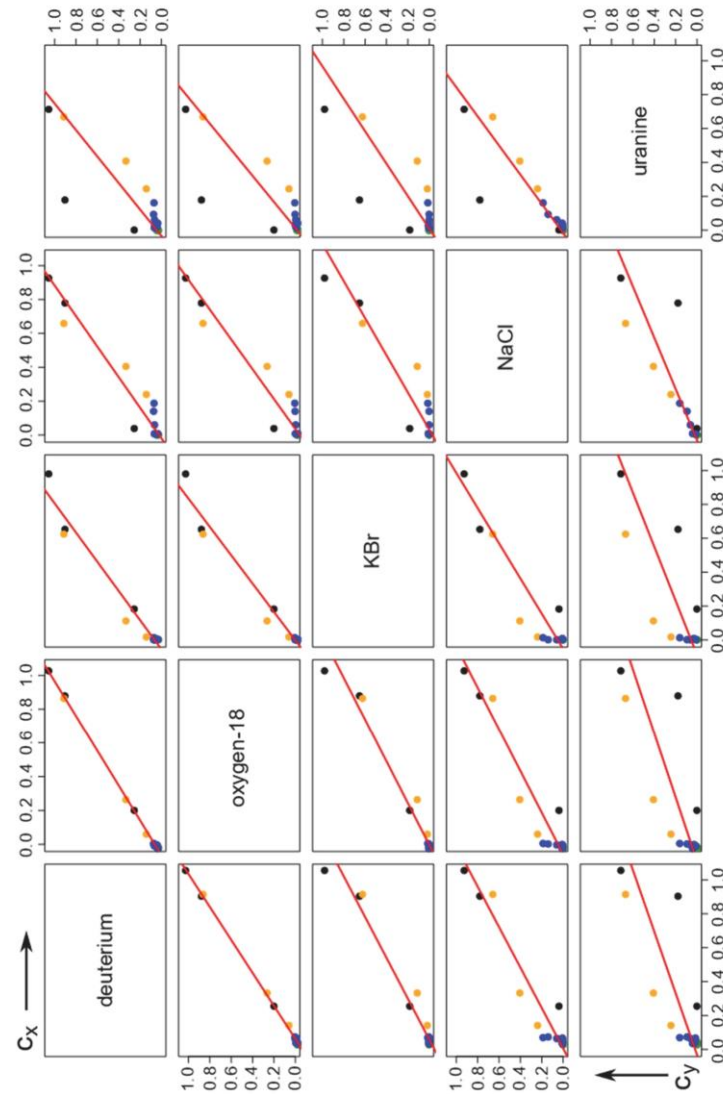


Electronic Supplementary Material S3 :  
Statistical analysis for the laboratory column tests with 'synthetic rain'

page 3 of 9



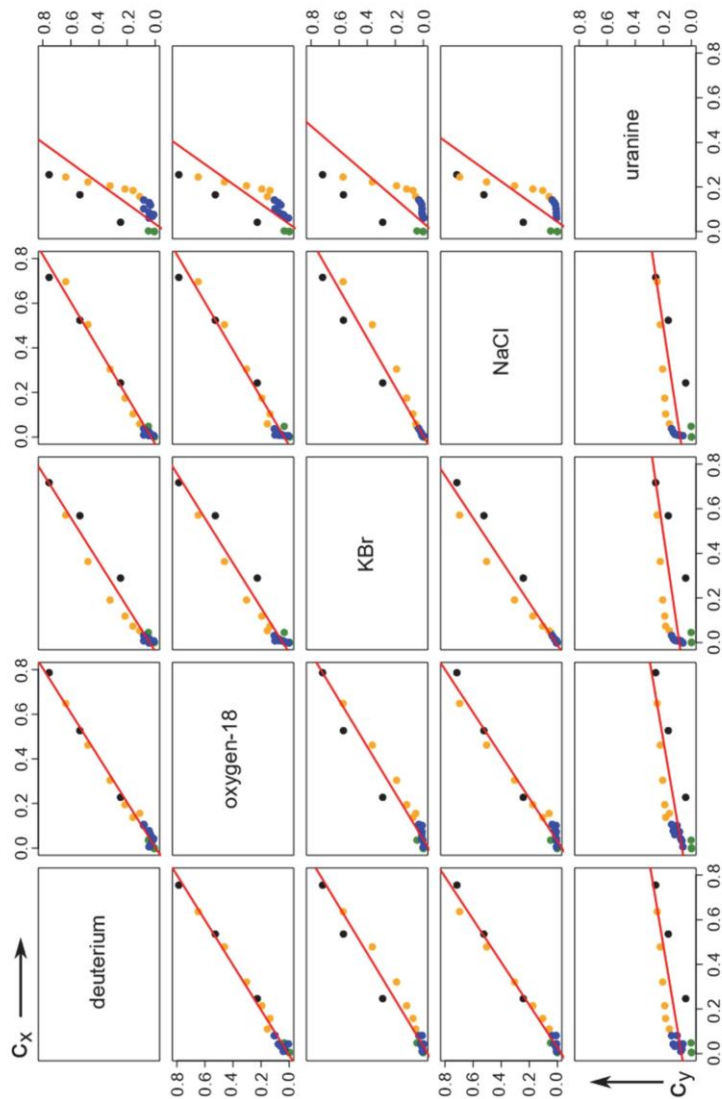
**Figure S3.1.** Standardized time series for the tracer BTCs based on the Akima interpolation scheme and a fixed time interval of 1/6 total pore volumes for the time period > 0 to ~3.33 total pore volumes (PV). Please note, that concentration scales differ in-between the sediments.



**Figure S3.2.** Experiment with **well-graded sand**: scatterplot matrices for normalized BTCs of deuterium oxide, water-<sup>18</sup>O, potassium bromide, sodium chloride and uranine showing the relationship in-between the tracer substances including linear regression lines (in red). The corresponding regression values are provided in Table S3.1.  $c_x$  and  $c_y$  are the normalized concentrations based on the standardized time series. The color code of the data points is as follows (in reference to mean value of all tracers): **green** → start to first arrival (threshold 10%), **black** → first arrival to peak value, **orange** → peak value to end of tailing (threshold 10%), **blue** → late time behavior.

**Table S3.1.** Slopes and intercepts for linear regression line for the **well-graded sand** experiment. ' $c_x$ ' and ' $c_y$ ' are the normalized concentrations based on the standardized time series as shown in Fig. S3.2 above. ' $m$ ' is the slope of the red regression line and ' $n$ ' is the regression line's intercept with the  $c_y$ -axis.

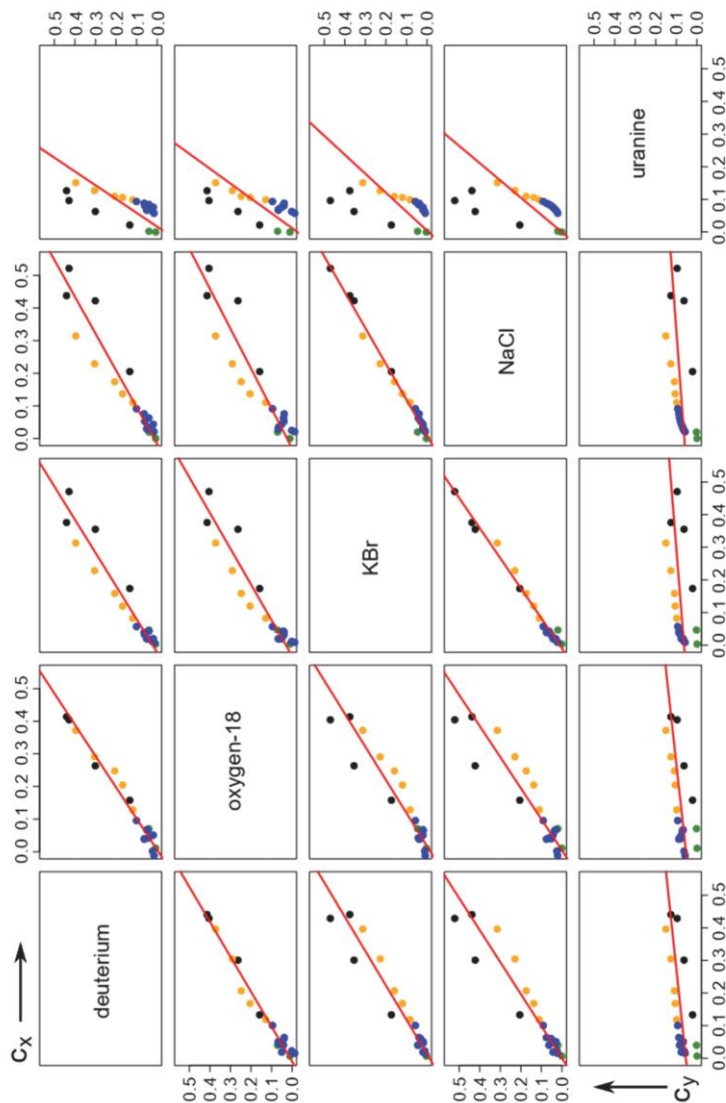
$c_y = m \times c_x + n$	$c_x$ (deuterium)		$c_x$ (oxygen-18)		$c_x$ (KBr)		$c_x$ (NaCl)		$c_x$ (uranine)	
	$m$	$n$	$m$	$n$	$m$	$n$	$m$	$n$	$m$	$n$
$c_y$ (deuterium)	-	-	0.9698	0.0635	1.1596	0.0647	1.1085	0.0210	1.2771	0.0445
$c_y$ (oxygen-18)	1.0299	-0.0652	-	-	1.1980	0.0010	1.1369	-0.0417	1.3007	-0.0174
$c_y$ (KBr)	0.8318	-0.0492	0.8093	0.0032	-	-	0.9126	-0.0297	1.0438	-0.0097
$c_y$ (NaCl)	0.8380	-0.0046	0.8117	0.0480	0.9625	0.0509	-	-	1.1619	0.0193
$c_y$ (uranine)	0.5536	0.0149	0.5310	0.0510	0.6308	0.0522	0.6615	0.0200	-	-



**Figure S3.3.** Experiment with **poorly-graded sand**: scatterplot matrices for normalized BTCs of deuterium oxide, water-<sup>18</sup>O, potassium bromide, sodium chloride and uranine showing the relationship in-between the tracer substances including linear regression lines (in red). The corresponding regression values are provided in Table S3.2.  $c_x$  and  $c_y$  are the normalized concentrations based on the standardized time series. The color code of the data points is as follows (in reference to mean value of all tracers): **green** → start to first arrival (threshold 10%), **black** → first arrival to peak value, **orange** → peak value to end of tailing (threshold 10%), **blue** → late time behavior.

**Table S3.2.** Slopes and intercepts for regression line for the **poorly-graded sand** experiment. ' $c_x$ ' and ' $c_y$ ' are the normalized concentrations based on the standardized time series as shown in Fig. S3.3 above. ' $m$ ' is the slope of the red regression line and ' $n$ ' is the regression line's intercept with the  $c_y$ -axis.

$c_y = m \times c_x + n$	$c_x$ (deuterium)		$c_x$ (oxygen-18)		$c_x$ (KBr)		$c_x$ (NaCl)		$c_x$ (uranine)	
	$m$	$n$	$m$	$n$	$m$	$n$	$m$	$n$	$m$	$n$
$c_y$ (deuterium)	-	-	0.9984	-0.0050	1.0025	0.0391	0.9447	0.0288	2.2010	-0.0765
$c_y$ (oxygen-18)	0.9906	0.0071	-	-	0.9954	0.0455	0.9339	0.0360	2.2399	-0.0760
$c_y$ (KBr)	0.9585	-0.0315	0.9592	-0.0366	-	-	0.9105	-0.0047	1.8417	-0.0719
$c_y$ (NaCl)	1.0448	-0.0278	1.0410	-0.0326	1.0532	0.0121	-	-	2.2118	-0.0970
$c_y$ (uranine)	0.2664	0.0711	0.2733	0.0683	0.2332	0.0867	0.2421	0.0805	-	-

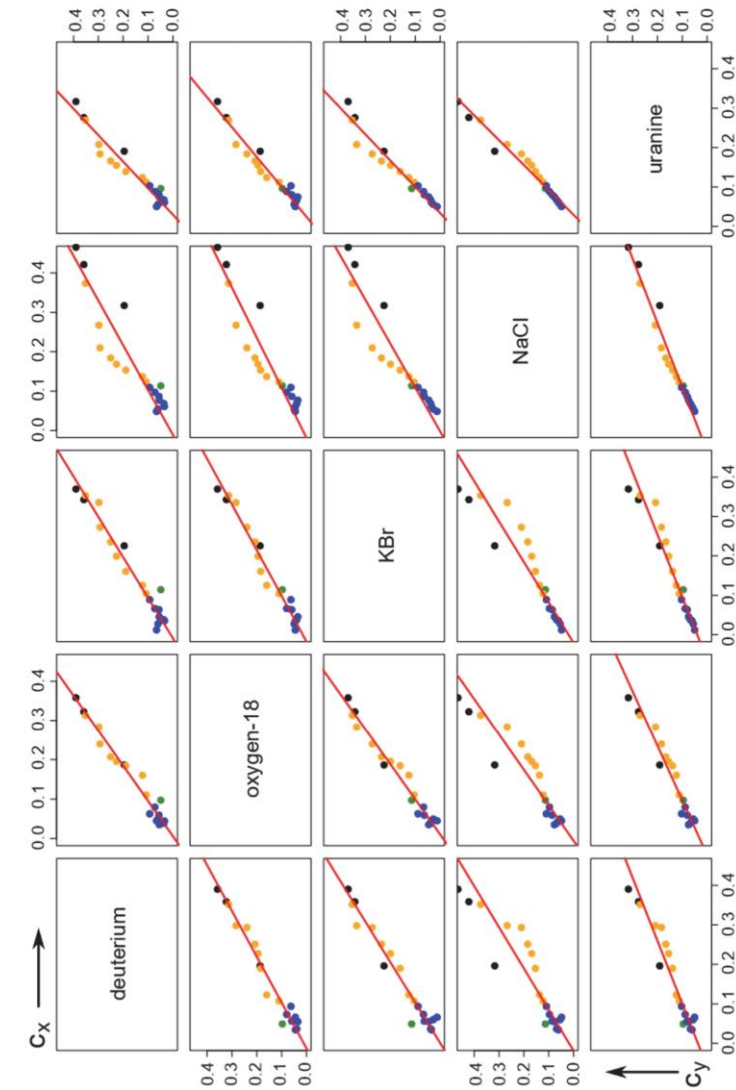


**Figure S3.4.** Experiment with **silty sand**: scatterplot matrices for normalized BTCs of deuterium oxide, water- $^{18}\text{O}$ , potassium bromide, sodium chloride and uranine showing the relationship in-between the tracer substances including linear regression lines (in red). The corresponding regression values are provided in Table S3.3.  $c_x$  and  $c_y$  are the normalized concentrations based on the standardized time series. The color code of the data points is as follows (in reference to mean value of all tracers): **green** → start to first arrival (threshold 10%), **black** → first arrival to peak value, **orange** → peak value to end of tailing (threshold 10%), **blue** → late time behavior.

**Table S3.3.** Slopes and intercepts for regression line for the **silty sand** experiment. ' $c_x$ ' and ' $c_y$ ' are the normalized concentrations based on the standardized time as shown in Fig. S3.4 above. 'm' is the slope of the red regression line and 'n' is the regression line's intercept with the  $c_y$ -axis.

$c_y = m \times c_x + n$	$c_x$ (deuterium)		$c_x$ (oxygen-18)		$c_x$ (KBr)		$c_x$ (NaCl)		$c_x$ (uranine)	
	m	n	m	n	m	n	m	n	m	n
$c_y$ (deuterium)	-	-	1.0415	-0.0055	0.9835	0.0216	0.8863	0.0148	2.3643	-0.0382
$c_y$ (oxygen-18)	0.9334	0.0092	-	-	0.9132	0.0300	0.8175	0.0245	2.1923	-0.0253
$c_y$ (KBr)	0.9500	-0.0121	0.9842	-0.0166	-	-	0.9098	-0.0082	1.7188	-0.0068
$c_y$ (NaCl)	1.0200	-0.0007	1.0497	-0.0044	1.0841	0.0110	-	-	1.8895	0.0015
$c_y$ (uranine)	0.1685	0.0539	0.1743	0.0531	0.1268	0.0625	0.1170	0.0612	-	-





**Figure S3.5.** Experiment with **silty sand with kaolinite clay**: scatterplot matrices for normalized BTCs of deuterium oxide, water-<sup>18</sup>O, potassium bromide, sodium chloride and uranine showing the relationship in-between the tracer substances including linear regression lines (in red). The corresponding regression values are provided in Table S3.4.  $c_x$  and  $c_y$  are the normalized concentrations based on the standardized time series. The color code of the data points is as follows (in reference to mean value of all tracers): **green** → start to first arrival (threshold 10%), **black** → first arrival to peak value, **orange** → peak value to end of tailing (threshold 10%), **blue** → late time behavior.

**Table S3.4.** Slopes and intercepts for regression line for the **silty sand with kaolinite clay** experiment. ' $c_x$ ' and ' $c_y$ ' are the normalized concentrations based on the standardized time series as shown in Fig. S3.5 above. ' $m$ ' is the slope of the red regression line and ' $n$ ' is the regression line's intercept with the  $c_y$ -axis.

$c_y = m \times c_x + n$	$c_x$ (deuterium)		$c_x$ (oxygen-18)		$c_x$ (KBr)		$c_x$ (NaCl)		$c_x$ (uranine)	
	$m$	$n$	$m$	$n$	$m$	$n$	$m$	$n$	$m$	$n$
$c_y$ (deuterium)	-	-	1.1192	-0.0065	0.9731	0.0092	0.8801	0.0099	1.4864	-0.0438
$c_y$ (oxygen-18)	0.8620	0.0110	-	-	0.8611	0.0153	0.7851	0.0149	1.3175	-0.0318
$c_y$ (KBr)	0.9799	-0.0015	1.1258	-0.0123	-	-	0.8996	0.0017	1.5047	-0.0512
$c_y$ (NaCl)	0.9587	0.0181	1.1104	0.0061	0.9732	0.0204	-	-	1.5823	-0.0460
$c_y$ (uranine)	0.6262	0.0372	0.7206	0.0300	0.6295	0.0396	0.6119	0.0326	-	-

**Quality criteria**

The following Table S3.5 gives an overview on the calculated quality criteria.

**Table S3.5.** Calculated quality criteria based on the standardized time series as shown in Figure S3.1. Shown are Root Mean Square Error (RMSE), Mean Absolute Error (MAE), Weighted Coefficient of Determination ( $wR^2$ ), i.e., the Coefficient of Determination corrected by the slope of regression line (see Tables S3.1 to S3.4) as well as Index of Agreement. RMSE and MAE values are symmetric, so the upper values are also valid for the lower part in the respective cells of the table. More **green** values indicate a good agreement, while **red** values indicate a rather poor agreement.

Quality criteria		Root Mean Square Error (RMSE)				Mean Absolute Error (MAE)				Weighted Coefficient of Determination ( $wR^2$ )				Index of Agreement (after Willmott, 1981)			
		E2: $\delta^2H$ (synthetic rain)	E2: $\delta^{18}O$ (synthetic rain)	E3: potassium bromide	E1: sodium chloride	E2: $\delta^2H$ (synthetic rain)	E2: $\delta^{18}O$ (synthetic rain)	E3: potassium bromide	E1: sodium chloride	E2: $\delta^2H$ (synthetic rain)	E2: $\delta^{18}O$ (synthetic rain)	E3: potassium bromide	E1: sodium chloride	E2: $\delta^2H$ (synthetic rain)	E2: $\delta^{18}O$ (synthetic rain)	E3: potassium bromide	E1: sodium chloride
well-graded sand	E2: $\delta^2H$ (synthetic rain)	0.0%	6.1%	11.3%	20.1%	0.0%	0.0%	5.9%	8.6%	7.8%	11.2%	0.0%	0.0%	1.00	0.96	0.77	0.81
	E2: $\delta^{18}O$ (synthetic rain)	0.0%	0.0%	8.3%	19.6%	0.0%	0.0%	0.0%	4.6%	7.6%	11.8%	0.0%	0.0%	0.93	1.00	0.81	0.86
	E3: potassium bromide	0.0%	0.0%	0.0%	15.9%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	6.7%	9.7%	0.0%	0.0%	0.96	0.98	1.00	0.96
	E1: sodium chloride	0.0%	0.0%	0.0%	14.8%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	5.6%	0.0%	0.0%	0.97	0.97	1.00	0.91
poorly-graded sand	E3: uranine	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.85	0.86	0.88	0.91
	E2: $\delta^2H$ (synthetic rain)	0.0%	2.4%	5.9%	18.7%	0.0%	0.0%	2.2%	4.7%	2.8%	12.1%	0.0%	0.0%	1.00	1.00	0.98	0.99
	E2: $\delta^{18}O$ (synthetic rain)	0.0%	0.0%	6.5%	18.6%	0.0%	0.0%	0.0%	5.6%	3.7%	11.0%	0.0%	0.0%	1.00	1.00	0.98	0.99
	E3: potassium bromide	0.0%	0.0%	0.0%	18.1%	0.0%	0.0%	0.0%	3.0%	3.0%	13.1%	0.0%	0.0%	0.98	0.98	1.00	0.99
silty sand	E1: sodium chloride	0.0%	0.0%	0.0%	19.4%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	13.8%	0.0%	0.0%	0.99	0.99	0.99	1.00
	E3: uranine	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.62	0.63	0.60	0.60
	E2: $\delta^2H$ (synthetic rain)	0.0%	2.5%	4.2%	14.1%	0.0%	0.0%	2.2%	3.4%	3.3%	9.6%	0.0%	0.0%	1.00	0.99	0.98	0.97
	E2: $\delta^{18}O$ (synthetic rain)	0.0%	0.0%	4.9%	13.5%	0.0%	0.0%	0.0%	3.9%	4.5%	9.8%	0.0%	0.0%	0.99	1.00	0.97	0.96
silty sand with kaolinite clay	E3: potassium bromide	0.0%	0.0%	0.0%	13.7%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	2.5%	9.5%	0.0%	0.0%	0.98	0.97	1.00	0.99
	E1: sodium chloride	0.0%	0.0%	0.0%	15.7%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	3.3%	0.0%	0.0%	0.97	0.96	0.99	1.00
	E3: uranine	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.52	0.53	0.47	0.49
	E2: $\delta^2H$ (synthetic rain)	0.0%	2.8%	2.6%	5.0%	0.0%	0.0%	2.3%	1.9%	4.1%	4.2%	0.0%	0.0%	1.00	0.98	0.99	0.96
	E2: $\delta^{18}O$ (synthetic rain)	0.0%	0.0%	2.6%	5.1%	0.0%	0.0%	0.0%	2.1%	3.8%	3.0%	0.0%	0.0%	0.98	1.00	0.99	0.95
	E3: potassium bromide	0.0%	0.0%	0.0%	4.7%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	3.8%	4.1%	0.0%	0.0%	0.99	0.99	1.00	0.96
	E1: sodium chloride	0.0%	0.0%	0.0%	6.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	3.6%	0.0%	0.0%	0.95	0.95	0.96	1.00
	E3: uranine	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.92	0.96	0.93	0.91

## References

- Akima, H., 1969. *A Method of Smooth Curve Fitting*, ESSA Tech. Rep. ERL 101-ITS 73. U.S. Government Printing Office: Washington, D.C., USA; 31 p.
- Fox, J., Weisberg, S., 2011. *An {R} Companion to Applied Regression*, 2nd ed. Sage Publications: Thousand Oaks, CA, USA; 472 p.
- Krause, P., Boyle, D.P., Base, F., 2015. Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment. *Adv. Geosci.* 5: 89-97, doi: 10.5194/adgeo-5-89-2005
- R Core Team, 2019. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing: Vienna, Austria. Available online: <http://www.R-project.org>, last access on: 24/02/2019
- Vasilief, I., 2019. *The QtiPlot Handbook*. Available online: <https://www.qtiplot.com/manuals.html>, last access on: 24/02/2019.
- Willmot, C.J., 1981. On the validation of models. *Phys. Geogr.* 2(2): 184-194, doi: 10.1080/02723646.1981.10642213
- Zambrano-Bigiarini, M., 2017. hydroGOF: Goodness-of-fit functions for comparison of simulated and observed hydrological time series. R package version 0.3-10. Available online: <http://hzambran.github.io/hydroGOF>, last access on: 24/02/2019, doi: 10.5281/zenodo.840087.



### Suitability of precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers

Martin Binder <sup>a,b,\*</sup>, Diana Burghardt <sup>a</sup>, Christian Engelmann <sup>a,b</sup>, Felix Tritschler <sup>a,c</sup>,  
Elisabeth Simon <sup>a</sup>, Henning Prommer <sup>d,e</sup>, Peter Dietrich <sup>c,f</sup>, Rudolf Liedl <sup>a</sup>, Falk Händel <sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Dresden, Institute of Groundwater Management, Bergstraße 66, D-01069 Dresden, Germany

<sup>b</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research - UFZ, Department Environmental Informatics, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>c</sup> Helmholtz-Centre for Environmental Research - UFZ, Department Monitoring and Exploration Technologies, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>d</sup> CSIRO Land and Water, Private Bag 5, Wembley, WA 6913, Australia

<sup>e</sup> University of Western Australia, School of Earth Sciences, Crawley, WA 6009, Australia

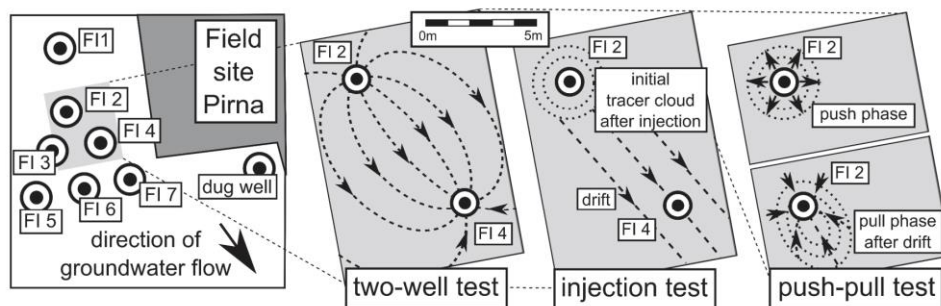
<sup>f</sup> University of Tübingen, Department of Geosciences, Hölderlinstr. 12, D-72074 Tübingen, Germany

\* Corresponding author (martin.binder@tu-dresden.de and martin.binder@ufz.de, Tel: +49-351-463-42557, Fax: +49-351-463-42552, ORCID: 0000-0003-2296-0582)

### ESM S4: Field-scale simulations for precipitation water applications

#### Motivation and setup

Besides the strictly conservative behavior of any tracer, an equally important factor for its usefulness is the relation between the recovered mass of the substance and the accuracy of the employed measurement device. This, of course, also applies to applications involving stable isotopes as tracers for aquifer characterization. To assess the influence of isotope precision on the required amount of precipitation water under realistic field-scale conditions, an exemplary case study was performed. For this, three scenarios involving the short-term injection of isotopically spiked water were designed for our Pirna study site (Figure S4.1).



**Figure S4.1.** Setup of three virtual tracer test-like scenarios with injection of precipitation.

The first scenario was a classic two-well test, i.e., a widely used tracer method to determine subsurface parameters (e.g., Grove and Beetem, 1971). The second scenario consisted of a time-limited water injection, followed by a drifting phase driven by the site's natural hydraulic gradient. In this case, tracer detection was assumed to occur downstream of the injection well (e.g., Herfort and Ptak, 2002). The final tested scenario consisted of a



push-drift-pull test scenario in which the injected tracer mass was subsequently recovered at the same well (e.g., Vandenbohede et al., 2009). Such tests are often used to analyze the in-situ behavior of reactive substances (e.g., Radloff et al., 2011).

All basic information defining the numerical model setup is provided in Table S4.1, while Table S4.2 lists specific details about the test scenarios.

**Table S4.1:** Basic model setup for field-scale model simulations.

parameter	value / setting
model setting	cut in half at symmetry axis (groundwater flow direction), single-layered 2D model
model cells	190 (in flow direction) x 53 cells fine discretization in the near vicinity of the wells
model dimensions	35 m (in flow direction) x 15 m
aquifer thickness screened by wells (m)	3
distance from FI 2 to FI 4 (m)	~7.5
background flow Darcy velocity (m/d)	~0.35
mobile porosity (%)	20
longitudinal dispersivity (m)	0.2
transversal dispersivity (m)	0.02

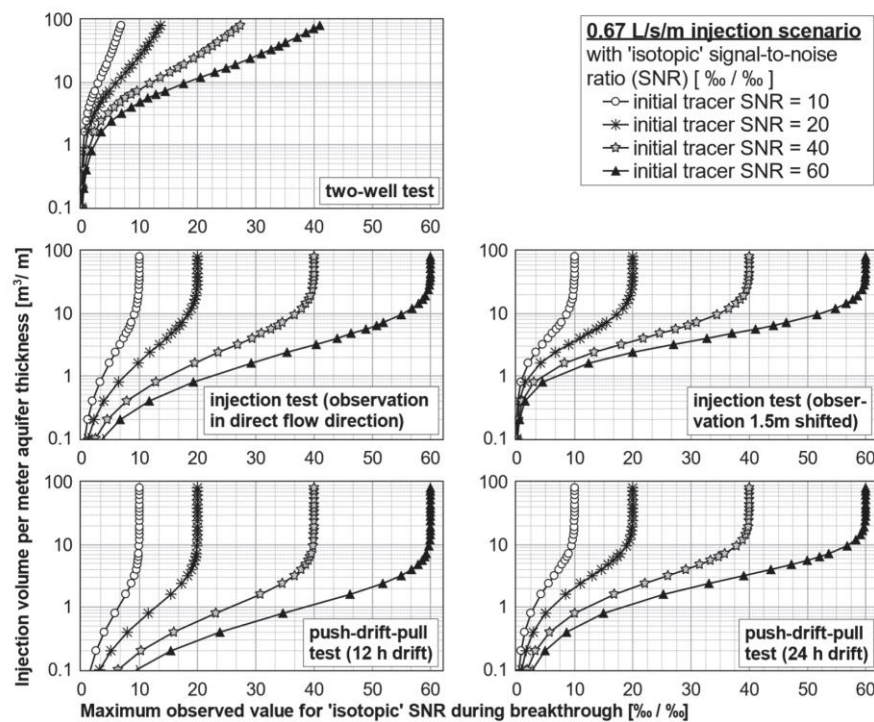
**Table S4.2.** Parameters defining the tracer test-like precipitation water injection scenarios 'two-well test', 'injection test' and 'push-drift-pull test'.

parameter	two-well test	injection test	push-drift-pull test
injection point	FI 2	FI 2	FI 2
total injection rate $Q_{in}$	2 L/s & 4 L/s (2 scenarios)	2 L/s & 4 L/s (2 scenarios)	2 L/s & 4 L/s (2 scenarios)
→ rate per meter	0.67 L/s/m	0.67 L/s/m	0.67 L/s/m
aquifer thickness	& 1.33 L/s/m	& 1.33 L/s/m	& 1.33 L/s/m
injection time $t_{in}$	75 sec. up to 1.4 days	75 sec. up to 1.4 days	75 sec. up to 1.4 days
injection of unlabeled water	continuously after end of tracer injection	-	-
drifting time (without pumping)	-	continuously after end of tracer injection	12 h & 24 h
extraction point	FI 4	FI 4 & 1.5 m shifted transversal to FI 4	FI 2
extraction rate $Q_{extr}$	same rate as for injection	- (sampling only)	same rate as for injection (after end of drifting phase)
extraction time $t_{extr}$	until full breakthrough	-	until full breakthrough

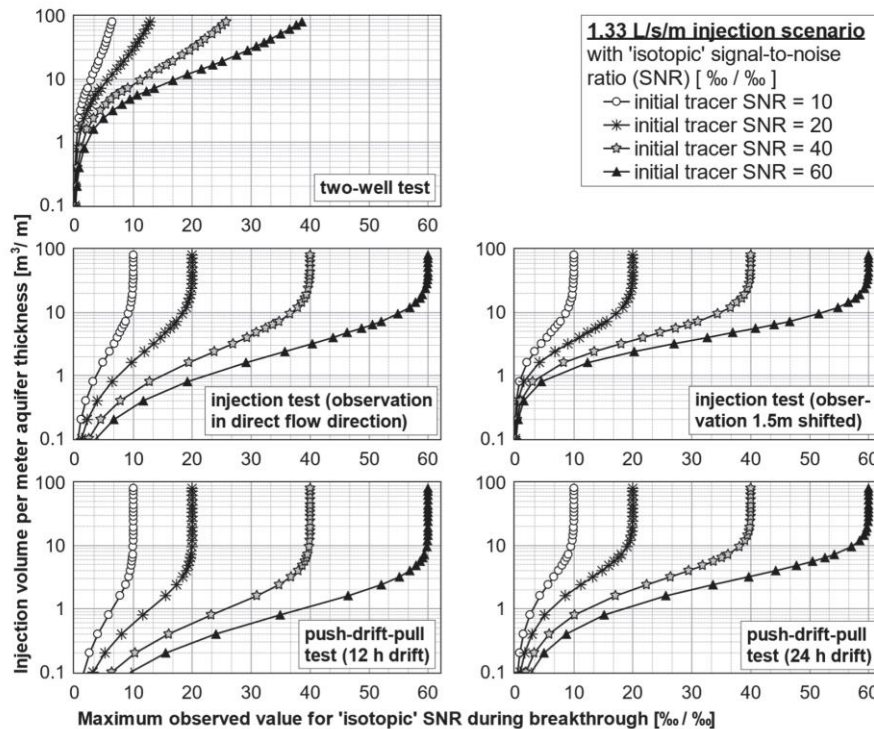
All scenarios assumed a hydraulic gradient towards the Elbe River, consistent with the typical conditions persisting at this site. The corresponding hydraulic model parameters were set to literature values, where available (Binder et al., 2019; Dietze and Dietrich, 2012; Händel et al., 2016). The multi-species solute transport model MT3DMS (Zheng, 2010; Zheng and Wang, 1999) was used to simulate tracer transport, based on groundwater flow simulations with MODFLOW-2005 (Harbaugh, 2005).

### Scenario results

The maximum SNR values, as extracted from the simulated tracer concentrations, are summarized for all three scenarios in Figure S4.2 (scenario with 2 L/s total injection/extraction rate, i.e., 0.67 L/s/m) and Figure S4.4 (total rate of 4 L/s, i.e., 1.33 L/s/m), respectively. Exemplarily for the numerous possible combinations of isotopic differences and technical precisions, i.e., the SNRs, four proxy relationships for the initial tracer SNRs are displayed in the graphs: 10, 20, 40 and 60, while in-between tracer SNRs can be easily obtained by linear interpolation.



**Figure S4.2:** Observed maximum values for 'isotopic' SNR during breakthrough, extracted from the virtual tracer test scenarios with isotopically altered water (sub-scenario with total flow rate of 2 L/s, i.e., 0.67 L/s per meter aquifer thickness). The given curves are based on multiple reference simulations (one run for each injection volume) with normalized values between 0% and 100%, which were multiplied with defined factors to generate curves for the SNRs '10', '20', '40' and '60'.



**Figure S4.3.** Observed maximum values for 'isotopic' SNR during breakthrough, extracted from the virtual tracer test scenarios with isotopically altered water (sub-scenario with total flow rate of 4 L/s, i.e., 1.33 L/s per meter aquifer thickness). The given curves are based on multiple reference simulations (one run for each injection volume) with normalized values between 0% and 100%, which were multiplied with defined factors to generate curves for the SNRs '10', '20', '40' and '60'.

The results show the importance of choosing optimal values for both the initial isotopic shift (of the tracer) and the injection volume. For example: Although a high initial isotopic shift may be applied, small injection amounts or inappropriate tracer test methods can lead to a decrease of the tracer signal up to a point where the distinction to native waters is no longer reliable.

Note, that the results of the two sub-scenarios with different flow rates provide effectively similar results as long as the total injection volume remains similar. Specifically, the observed SNR for a specific injection volume slightly increases with higher rates. Therefore, only the scenario with a total flow rate of 2 L/s is further discussed in the following.

The results clearly show that short-term and short-distance applications (such as the push-pull injection with 12 h drift phase only) clearly benefit from reduced dilution, eventually leading to higher isotopic differences during occurrence of the concentration peak, even at low injection volumes. With increasing duration of the drifting phase, this advantage disappears as the tracer mass center leaves the vicinity of the extraction well and only a limited fraction of the injected tracer mass can be recovered.



Natural-gradient applications with additional observation wells further downstream (here: injection test) are also suitable for precipitation water tracing as relatively small amounts of isotopically shifted injection water are required to induce a sufficiently significant perturbation of the background value during breakthrough. However, the more the axis 'injection well to observation well' differs from the natural groundwater flow direction the more the center of mass misses the observation point. This eventually leads to a reduction of the observable isotope shift.

In contrast, two-well applications with a continuous injection of isotopically unlabeled water following a time-limited injection of isotopically shifted injection water may not be suitable as these applications suffer from a significantly increased dilution at the extraction well. This is caused by the convergent flow field that occurs near the extraction well, which allows a comparably high amount of unlabeled water to dilute the tracer signal.

## References

- Binder, M., Tritschler, F., Burghardt, D., Klotzsch, S., Dietrich, P., Liedl, R., Händel, F., 2019. Technical Note: Application of snowmelt as an active and inexpensive dual isotope groundwater tracer. *Hydrogeol. J.* 27(1): 423-433, doi: 10.1007/s10040-018-01917-6
- Dietze, M., Dietrich, P., 2012. Evaluation of vertical variations in hydraulic conductivity in unconsolidated sediments. *Groundwater* 50(3): 450-456, doi: 10.1111/j.1745-6584.2011.00854.x
- Grove, D.B., Beetem, W.A., 1971. Porosity and Dispersion Constant Calculations for a Fractured Carbonate Aquifer Using the Two Well Tracer Method. *Water Resour. Res.* 7(1): 128-134, doi: 10.1029/WR007i001p00128.
- Händel, F., Binder, M., Dietze, M., Liedl, R., Dietrich, P., 2016. Experimental recharge by small-diameter wells: the Pirna, Saxony, case study. *Environ. Earth Sci.* 75: 930, doi: 10.1007/s12665-016-5701-7
- Harbaugh, A.W., 2005. MODFLOW-2005 - The U.S. Geological Survey modular groundwater model - the Ground-Water Flow Process: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A16. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey: Washington, D.C., USA and Reston, VA, USA; 253 p.
- Herfort, M., Ptak, T., 2002. Multitracerversuch im kontaminierten Grundwasser des Testfeld Süd. *Grundwasser* 7: 31-40, doi: 10.1007/s007670200004 [in German]
- Radloff, K.A. Zheng, Y., Michael, H.A., Stute, M., Bostick, B.C., Mihajlov, I., Bounds, M., Huq, M. R., Choudhury, I., Rahman, M.W., Schlosser, P., Ahmed, K. M., van Geen, A., 2011. Arsenic migration to deep groundwater in Bangladesh influenced by adsorption and water demand. *Nat. Geosci.* 4(11): 793-798, doi: 10.1038/ngeo1283



- Vandenbohede, A., Louwyck, A., Lebbe, L., 2009. Conservative Solute Versus Heat Transport in Porous Media during Push-pull Tests. *Transp. Porous. Med.* 76: 265-287, doi: 10.1007/s11242-008-9246-4
- Zheng, C., Wang, P.P., 1999. MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; Documentation and User's Guide, Contract Report SERDP-99-1. U.S. Army Engineer Research and Development Center: Vicksburg, MS, USA; 239 p.
- Zheng, C., 2010. MT3DMS 5.3: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; Supplemental User's Guide, Technical Report Technical Report to the U.S. Army Engineer Research and Development Center. University of Alabama: Tuscaloosa, AL, USA; 51 p.

Water Resources Research : Binder et al. (in Revision) – Hauptmanuskript

Confidential manuscript submitted to *Water Resources Research*

**Experimental evidence for the temperature dependence of dual-domain mass transport behavior in porous media**

**M. Binder<sup>1,2</sup>, A. Hahnewald<sup>2</sup>, F. Händel<sup>2,3</sup>, D. Burghardt<sup>2,†</sup>, C. Engelmann<sup>2,1,†</sup>,  
H. Prommer<sup>4,5,†</sup>, P. Stock<sup>2,†</sup>, F. Tritschler<sup>2,3,†</sup>, R. Liedl<sup>2</sup>, M. Walther<sup>2,1</sup>**

<sup>1</sup>UFZ-Helmholtz-Centre for Environmental Research, Department Environmental Informatics, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>2</sup>Technische Universität Dresden, Institute of Groundwater Management, Bergstraße 66, D-01069 Dresden, Germany

<sup>3</sup>UFZ-Helmholtz-Centre for Environmental Research, Department Monitoring and Exploration Technologies, Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany

<sup>4</sup>CSIRO Land and Water, Private Bag 5, Wembley, WA 6913, Australia

<sup>5</sup>University of Western Australia, School of Earth Sciences, Crawley, WA 6009, Australia

<sup>†</sup>these five co-authors, listed alphabetically, contributed equally to the manuscript

Corresponding author: Martin Binder (martin.binder@ufz.de)

**Key Points:**

- Comparative column tracer experiments were conducted at four temperature levels.
- Magnitude of dual-domain mass transfer rates correlates with experimental temperature.
- Observed temperature dependence can be approximated by the Arrhenius relationship.

Confidential manuscript submitted to *Water Resources Research***Abstract**

In this study, the influence of temperature on the transport behavior of potassium bromide, a tracer that is typically considered to behave chemically conservative, has been investigated. Specifically, comparative column tracer experiments were conducted at four temperature levels (3 °C, 10 °C, 20 °C and 30 °C), employing the change of electrical conductivity (EC) as breakthrough indicator. Additionally, deuterium oxide, i.e.,  $^2\text{H}$ -enriched water, was separately injected at 10 °C and 30 °C. Here, deuterium isotope ratios were analyzed alongside anion and cation concentrations. For all experiments, the same overall experimental setup was employed to allow for a direct and straightforward comparison. In particular, the water mass flow rates and, therefore, also the tracer mass fluxes applied to the system were kept at the same constant levels. The obtained EC-based breakthrough curves showed measurable differences of observed peak values and tailing intensities due to the temperature change. Accompanying transport parameters were inversely determined by numerical modeling, employing the standard advection-dispersion equation as well as three setups based on the dual-domain mass transfer approach with varying coupling intensities between the experiments. The estimated ranges for the transport parameters point towards a correlation between the dual-domain mass transfer rate and experimental temperature. The observed correlation directly follows the Arrhenius relationship, but is weaker than the one known for the temperature dependence of the molecular diffusion coefficients. The obtained isotope ratios and anion/cation concentrations support the aforementioned EC-based observations, although differences were less pronounced.

**Keywords**

column experiments, temperature dependence, dual-domain mass transfer, deuterium, bromide, electrical conductivity measurements

**1. Introduction**

Laboratory-scale experiments are standard tools in hydrological sciences and environmental engineering. Over decades, they have allowed to establish many fundamental insights into the migration behavior of conservative and reactive substances within porous media. Investigated processes may range from (anomalous) conservative transport (e.g., Berkowitz et al., 2000) over equilibrium or kinetically controlled sorption reactions (e.g., Lee et al. 1988) to complex multistage and multi-species reaction dynamics (e.g., Berkowitz et al., 2016). Experimental column studies and their model-based interpretation play an important role for deciphering biogeochemical processes affecting groundwater quality evolution (e.g., Rawson et al., 2016) and groundwater remediation (e.g., Prommer et al., 2008; Sun et al., 2018) under well-controlled conditions. However, to reliably extract reaction model parameters such as equilibrium constants or reaction rate parameters from observation data such as breakthrough curves (BTC) through an inverse process, an accurate description of the system's conservative transport characteristics is an essential prerequisite (Prommer et al., 2019). Otherwise, any deviations between the true and computationally simulated conservative transport might misleadingly be attributed to reactive processes and, while the residuals being minimized during the inversion process, may lead to erroneous reaction model parameters.

Therefore, it is important that tracers such as salts, dyes and isotopes are included in such experiments in order to provide robust data that allow for the selection of a suitable conservative transport model (e.g., Fickian, continuous time random walk) and for the robust identification of the respective transport model parameters. While many 'classic' tracers are typically considered to behave fully inert in porous media (Käss, 2004; Davis et al., 1980), they can



still, for example under changing environmental conditions, alter their transport behavior (e.g., Käss, 2004). For instance, the transport behavior of solutes in porous media can be modified by various temperature-dependent processes. Here, documented examples include temperature impacts on the overall groundwater flow regime (e.g., Engström and Nordell, 2016; Ma and Zheng, 2010; Harris et al., 2015), on chemical reaction rates (e.g., Prommer and Stufyzand, 2005; Brielmann et al., 2009; Saripalli et al., 2001) and on (micro)biological processes in the subsurface (e.g., Gharabaghi et al., 2015; Stein et al., 2006; Derx et al., 2012).

Furthermore, physically induced processes such as the diffusive mass exchange between mobile and immobile regions of a porous medium may affect solute transport characteristics, sometimes dramatically (e.g., van Genuchten and Wierenga, 1976; Feehley et al., 2000). The MADE-1/-2 experiments (see, among others, Boggs and Adams, 1992) are well-known field-scale examples that provide evidence for the importance of physical non-equilibrium processes on generating the often-observed tailing effects in solute transport breakthrough behavior. Also, laboratory investigations (e.g., Knorr et al., 2016; Young and Ball, 1998; Haws et al., 2007; Rolle et al., 2018 and references therein) with well-defined porous media systems have demonstrated the significance of such processes under more controlled conditions and at much smaller scales.

Being a diffusive process (van Genuchten and Wierenga, 1976) and, therefore, bound to the fundamental process of the Brownian motion, we hypothesize that the dual-domain mass transfer rate may also show a significant and potentially dynamic temperature dependence that could directly impact the transport behavior of both conservative and reactive substances in porous media. However, to date there is, to our knowledge, no experimental evidence for the existence and magnitude of temperature effects specifically on the diffusive mass exchange between the mobile and immobile regions. If confirmed, we speculate that temperature effects could infer some currently unconsidered biases in laboratory-obtained transport and reaction parameters, for example as a result of temperature fluctuations in laboratory environments that are not fully temperature-controlled.

To evaluate and quantify the significance of temperature effects, the specific objective of this article was to experimentally determine the magnitude of temperature-related modifications of tracer breakthrough signals. For this, we performed a suite of laboratory-scale column experiments with potassium bromide (KBr) and deuterium oxide ( $^2\text{H}_2\text{O}$ ) as tracers at multiple temperature levels. In the experiments, the electrical conductivity (EC) signal was employed for continuous breakthrough monitoring; the collected EC data was then further analyzed through inverse numerical modeling.

## 2. Material and methods

### 2.1 Theoretical aspects and general assumptions

#### 2.1.1 Temperature dependence of molecular diffusion

The molecular diffusion coefficient  $D_m$  depends on temperature and, assuming laminar flow conditions, the Stokes-Einstein relation (e.g., Miller, 1924) can be employed for calculating this coefficient, i.e.,

$$D_m(T) = \frac{k_B \times T}{6 \times \pi \times r \times \mu(T)} \quad (1)$$

whereby  $k_B$  is the Boltzmann constant with a value of  $\sim 1.380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ,  $T$  is the absolute temperature,  $\pi \approx 3.14159$  is Archimedes' constant,  $r$  is the mean hydrodynamic radius



(here: of the investigated tracer molecules) and  $\mu$  is the temperature-dependent dynamic viscosity of the fluid (here: the ambient pore water). To include scenarios with solutes and solvents of similar size, adapted equations exist (e.g., Sutherland, 1905; Glasstone et al., 1941; as cited in Cussler, 2009), each of them with  $T/\mu(T)$  as central part.  $\mu(T)$  can be calculated empirically by employing Eq. 2 (after Voss, 1984), with  $[T] = \text{K}$  and  $[\mu] = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ , i.e.,

$$\mu(T) \approx 2.394 \times 10^{-5} \times 10^{\left[\frac{248.37}{T-140}\right]} \quad (2)$$

and, based on that,  $\frac{T}{\mu(T)}$  can be approximated by

$$\frac{T}{\mu(T)} [\text{K m s kg}^{-1}] \approx 61.652 \times T^2 - 2.7946 \times 10^4 \times T + 3.187 \times 10^6 \quad (3)$$

for waters tempered between 0 °C and 30 °C.

### 2.1.2 Dual-domain mass transfer model

The dual-domain mass transfer (DDMT) model is the most commonly used approach among several mathematically equivalent approaches incorporating non-equilibrium mass exchange via first-order models (e.g., Haggerty and Gorelick, 1995). It is also implemented in several of the most widely used solute transport simulators such as MT3DMS (Zheng and Wang, 1999), MT3D-USGS (Bedekar et al., 2016) and HYDRUS (Šimůnek et al., 2009). The DDMT partitions the sediment's total porosity  $n$  into two separate domains: the mobile ( $n_m$ ) and the immobile domain  $n_{im}$  (e.g., van Genuchten and Wierenga, 1976). Both domains are coupled to each other by diffusive mass exchange, with the mass transfer rate being proportional to the concentration difference between the two domains. Although the DDMT is clearly a strong simplification of real-world aquifers, it has often been shown to describe the reduced complexities of most column experiments with sufficient accuracy. In the absence of any chemical reactions, the governing transport equations for the mobile (Eq. 4) and immobile domains (Eq. 5) can be described as follows (1-dimensional (1-D); e.g., van Genuchten and Wierenga, 1976):

$$\begin{aligned} n_m \times \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} + n_{im} \times \frac{\partial C_{im}(t)}{\partial t} \\ = - \frac{\partial}{\partial x} [n_m \times v^* \times C_m(t)] \\ + \frac{\partial}{\partial x} \left[ n_m \times (\alpha_L \times v^* + D_p^*) \times \frac{\partial C_m(t)}{\partial x} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

and

$$n_{im} \times \frac{\partial C_{im}(t)}{\partial t} = \omega^* \times (C_m(t) - C_{im}(t)), \quad (5)$$

where  $C_m(t)$  and  $C_{im}(t)$  are the concentrations in the mobile and immobile domains, respectively,  $\alpha_L$  is the longitudinal dispersivity,  $v^*$  is the pore velocity with  $v^* = q_{\text{Darcy}}^*/n_m = -i \times K^*/n_m$  ( $q_{\text{Darcy}}^*$  is Darcy's velocity;  $i$  and  $K^*$  are the hydraulic gradient and conductivity, respectively).  $x$  and  $t$  are the travel distance and time.  $D_p^*$  is the pore diffusion coefficient and  $\omega^*$  is the DDMT coefficient. The asterisks (\*) mark the parameters related to processes that are also assumed to depend on the experimental temperature under fully water-saturated conditions. Note that further parameters might be temperature-dependent under variably saturated conditions, e.g., due to changes in the surface tension.

### 2.1.3 Proportionality between molecular diffusion, pore diffusion and DDMT

Inversely linked by the tortuosity factor  $\varepsilon$ , pore diffusion is directly related to molecular diffusion, i.e.,  $D_p \sim D_m \times \varepsilon^{-1}$  (e.g., [Parkhurst and Appelo, 2013](#)). Hence, Eq. 6, as adapted from [Fogler \(2006\)](#), can be used to relate the pore diffusion intensity at a given temperature level to reference conditions, i.e.,

$$\frac{D_{p,\text{exp}}}{D_{p,\text{ref}}} = \frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{ref}}} \times \frac{\mu(T_{\text{ref}})}{\mu(T_{\text{exp}})} \quad (6)$$

Hereby, both the experimental ( $T_{\text{exp}}$ ) and reference absolute temperature ( $T_{\text{ref}}$ ) are measurable system variables. In a similar manner, dual-domain mass transfer may be assumed to be related to molecular diffusion, i.e.,  $\omega \sim D_m$  (e.g., [van Genuchten and Wierenga, 1976](#)). This implies that  $\omega$  also becomes a temperature-dependent parameter, and that

$$\frac{\omega_{\text{exp}}}{\omega_{\text{ref}}} = \left( \frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{ref}}} \times \frac{\mu(T_{\text{ref}})}{\mu(T_{\text{exp}})} \right)^f, \quad (7)$$

with subscript indices analogous to Eq. 6. The exponential  $f$  is an empirical constant that allows to consider currently unknown or uncertain contributors such as geometrical parameters of the dual-domain system or hydrodynamic molecule radii, which may also change due to temperature variations.

### 2.2 Experimental setup: Overview and investigated temperature range

Eight 1-D column experiments, referred to as ‘E1’ to ‘E8’, were performed in this study to systematically assess the influence of experimental temperature on the transport behavior of tracers (see Table 1). In these experiments either (i) the experimental temperatures, (ii) the employed tracer substance, or (iii) both were varied while all other experimental conditions remained constant.

**Table 1.** Overview on the tracer experiments with 24-h application of KBr (~2.42 g/L) and  $^2\text{H}_2\text{O}$ -labeled water (~15  $\mu\text{L/L}$  of 99.9at-%), respectively.

test label	tracer	experimental temperature (°C)	comment
E1	KBr	10	EC logging and discrete sampling
E2	$^2\text{H}_2\text{O}$	10	discrete sampling
E3	KBr	30	EC logging and discrete sampling
E4	$^2\text{H}_2\text{O}$	30	discrete sampling
E5	KBr	10	EC logging, 1 <sup>st</sup> repetition of E1
E6	KBr	20	EC logging
E7	KBr	3	EC logging
E8	KBr	10	EC logging, 2 <sup>nd</sup> repetition of E1

The scope of the study was to investigate a temperature range that embraces both typical laboratory and field-scale settings. Groundwater temperatures typically reflect both natural (e.g., mean air temperature, geothermal gradients, river-groundwater interaction; [Epting et al., 2013](#); [Händel et al., 2013](#)) and anthropogenic influences (e.g., urban subsurface structures, geothermal applications; [Lund and Freeston, 2001](#)) and, hence, may cover a rather wide temperature range. Therefore, temperatures ranging from 3 °C to 30 °C were considered (see Table S1 in the Supporting Information for more details). Besides these bounding values, two additional temperature levels, i.e., 10 °C and 20 °C, were investigated. Note, that the experimental series was not performed in a monotonously increasing or decreasing temperature order, but in an



intentionally mixed order. This allowed to distinguish between temperature-related modifications and any possible trends associated with progressing experimental time. Furthermore, the initial 10 °C experiment was repeated at the mid and the end of the experimental series to check for consistency and reproducibility.

All transport experiments employed a stainless-steel column setup of cylindrical shape, with an effective length of 100.6 cm between the inflow and outflow filter membranes and an inner diameter of 7.6 cm. The column length variations due to thermal expansion/shrinking was found to be negligible, with less than 0.05 cm difference for the investigated temperature range ( $\Delta L_{\text{column}} = \alpha_{\text{steel}} \times \Delta T \times L_{\text{column}}$  with  $\alpha_{\text{steel}} \approx 1.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  as thermal length expansion coefficient of stainless steel,  $\Delta T$  is 27 K). The column was filled with a poorly graded sand under wet conditions and with repeated consolidation. Inner spiral-shaped blockades were used to minimize any preferential flow alongside the column wall. The sand was an artificially mixed and, hence, well-defined and homogeneous sediment provided by a regional distributor for construction materials (Co. SAXONIA Baustoffe). Its composition and main characteristics are listed in Table 2. For the investigated temperature range between 3 °C to 30 °C, the relative volumetric expansion of silica grains between lowest and highest temperature was estimated to be less than 0.005% ( $\Delta V_{\text{SiO}_2}/V_{\text{SiO}_2} = \gamma_{\text{SiO}_2} \times \Delta T$ , with  $\gamma_{\text{SiO}_2} \approx 3 \times \alpha_{\text{SiO}_2} \approx 1.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  as thermal volume expansion coefficient of silica). This means that both the sediment's total porosity and its uniformity coefficient (see Table 2) can be considered as de-facto constant parameters.

**Table 2.** Composition and characteristics of the employed poorly graded sand.

property	value
fine gravel (mass-%) <sup>a</sup>	0
coarse sand (mass-%) <sup>a</sup>	~36
medium sand (mass-%) <sup>a</sup>	~50
fine sand (mass-%) <sup>a</sup>	~8
silt/clay content (mass-%) <sup>a</sup>	~6
uniformity coefficient $C_U = d_{60\%}/d_{10\%}$	5
saturated hydraulic conductivity $K$ at 10 °C (m/s) <sup>b</sup>	$8 \times 10^{-6}$
total porosity $n$ (vol.-%) <sup>c</sup>	31.9

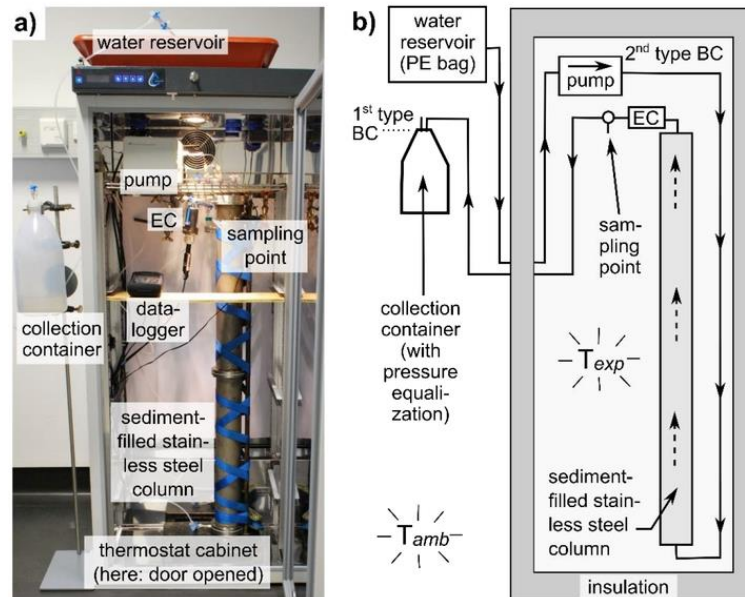
Methods employed: <sup>a</sup> wet sieving plus sedimentation analysis (Casagrande aerometer), <sup>b</sup> saturated permeameter test (falling head), <sup>c</sup> calculated based on the determined bulk and material density (gas pycnometer)

The column was placed into a high-precision thermostat cabinet (see Figure 1a, Co. POL-EKO-APARATURA), which allowed for an accurate temperature control across the entire temperature range, with fluctuations not exceeding  $\pm 0.1$  K. To avoid temperature-related density effects, the cabinet was equipped with a fan-regulated air distribution system to ensure a uniform temperature for the entire column. A schematic overview of the laboratory setup is provided in Figure 1b.

### 2.3 Experimental setup: Procedure

KBr was applied in the experiments E1, E3, and E5 to E8 (see Table 1) due to the known conservative behavior of the monovalent bromide anion (e.g., [Levy and Chambers, 1987](#); [Mastrocicco et al., 2011](#)) and due to the very low background value. The EC of the injected water was ~3.0 mS/cm (at 25 °C) and the tracer-to-background difference, i.e.,  $\Delta \text{EC}$  was ~2.7 mS/cm. In the experiments E2 and E4 (see Table 1),  $^2\text{H}_2\text{O}$ , i.e., heavy water, which is generally considered as an almost perfect tracer (e.g., [Koeniger et al., 2010](#); [Becker and Coplen, 2001](#)), was applied with an isotopic offset  $\Delta \delta^2\text{H}$  of ~92‰ between ambient and injected water.

Both tracer solutions were prepared as a single batch for the entire experimental series. Tracer stability of both KBr and  $^2\text{H}_2\text{O}$  was confirmed in complimentary batch experiments that were conducted at three temperature levels (10 °C, 20 °C, 30 °C) and with a 48-hour sediment contact (Hahnewald, 2018).



**Figure 1.** Experimental setup – a) photograph (26/10/2018), b) schematic plan (not to scale).

For the propulsion of the tracers, a high-precision/low-pulsation peristaltic pump equipped with long-life PVC tubes (both Co. ISMATEC) was employed to realize a flux-based, i.e., 2<sup>nd</sup> type boundary condition (BC) at the inflow. The water mass flux, i.e., the pumping rate was set to a constant value of 0.382 g/min, which was periodically (at least once per day) checked by determining the change of the water mass in the collection container. This pumping rate resulted in similar Darcy flow rates of  $\sim 12.1$  cm/d for all experiments. Although small fluctuations were observed, differences in flow velocities typically remained within a very small range and the uncertainty was estimated to be significantly less than 1%. During temperature readjustments (e.g., from 10 °C to 30 °C), the pump was iteratively adjusted to the new experimental condition until a stable flow was achieved. The outflow was designed as a 1<sup>st</sup> type, i.e., constant head boundary condition. The employed 2<sup>nd</sup>-/1<sup>st</sup>-type combination ensures that temperature-related  $K$  value modifications only affect the hydraulic gradient between in- and outflow, but not  $q_{\text{Darcy}}$  directly. Note that an alternative 1<sup>st</sup>-/1<sup>st</sup>-type approach with pre-defined head differences, i.e., without a pump would eventually lead to a temperature-dependent variation of  $q_{\text{Darcy}}$  (see example calculation in section 4.3).

Each tracer injection was performed for a precise time period of 24 h, whereby only one tracer substance was injected per experiment to avoid detrimental chemical interactions that could have biased the tests otherwise. Furthermore, the tracer solutions were degassed to minimize outgassing and, hence, to avoid air entrapment within the sediment. After each tracer application, the column was continuously flushed with unlabeled and degassed tap water. The employed tap water was stored in a large, closed water barrel. It was stepwise transferred to gas-/water-dense, multilayered composite material pouches (Co. Tesseraux Spezialverpackungen). The tracers were stored in the same type of pouch, located outside of the thermostat cabinet due to limited space. However, the residence time within the inflow tube was long



enough to ensure temperature adjustment. This was checked for selected experiments by manual temperature measurements at the column inflow. Note, that one refill of the tap water barrel was necessary in-between the experiments E6 and E7, whereby the difference in the EC values of the two batches was less than 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

EC was used as proxy indicator for the salt tracer breakthrough. For this, a calibrated flow-through EC sensor, connected to a mobile datalogger (both Co. WTW), was directly attached to the effluent end of the column. This allowed for a controlled monitoring with 5 min logging intervals. The EC signal, while being cheap and easy to measure, is a widely employed and standardized proxy indicator for saline tracers in environmental tracing and monitoring applications. The measurement procedure for EC can be quickly adapted to changed experimental conditions (e.g., [Vienken et al., 2017](#)).

In the experiments E1 to E4, discrete sampling was additionally performed at the column outflow to determine either anion and cation concentrations as well as pH values, or deuterium isotope ratios ( $\delta^2\text{H}$ ), respectively (see Table 1). Sampling was performed manually for  $\sim 6.5$  days, whereby each sampling round required  $\sim 40$  min. The interval between sampling rounds was adapted to the observed breakthrough behavior with finer intervals during the peak ( $\sim 3$  to  $\sim 5$  h pause between samplings) and less frequent sampling intervals during the initial phase and during the tailing phase (pause of  $\sim 11$  h to  $\sim 13$  h, i.e. twice per day). Ion concentrations in the samples were measured using ion chromatography (Co. DIONEX) for anions and atom adsorption spectroscopy (Co. Varian) for cations, while  $\delta^2\text{H}$  was determined by using a high-precision isotope ratio mass spectrometer (IRMS) system (MAT 253, Co. Thermo Fisher Scientific GmbH) coupled to a high-temperature pyrolysis furnace (Co. HEKAtech GmbH). Temperature-dependent offsets of EC measurements due to changes of the employed sensor's cell constant were directly addressed by standardized temperature compensation as described in the German guideline DIN EN 27888 ([DIN, 1993](#)).

Note, that the injection of the degassed tap water was not stopped after the end of the breakthrough monitoring but continued until the start of the next experiment. Here, the average pause between experiments employing the same tracer substance was  $\sim 2.5$  total pore volumes. This was done to ensure an ionic re-equilibration and, therefore, to provide consistent initial conditions for all experiments.

#### 2.4 Data evaluation concept

For a straight-forward comparison of the experimentally obtained BTCs and for the assessment of the effect of temperature changes on the mass transfer, two dimensionless parameters were defined, following [Toride et al. \(1993\)](#): the beta factor (Eq. 8) describing the pore distribution and a so-called first-order Damkohler number (Eq. 9), which characterizes the relation between the advective timescale and the timescale of dual-domain mass transfer.

$$\beta = n_m / (n_m + n_{im}) = n_m / n \quad (8)$$

$$Da = \frac{\omega \times x}{v \times n_m} \quad (9)$$

In general, the importance of considering DDMT-related effects typically increases with rising  $Da$  values, i.e., with increasing mass transfer rates and with decreasing  $\beta$  values as the size and, thus, the storage and reaction capacity of the immobile domain increases.

Numerical solute transport modeling was used to analyze the experimentally obtained BTCs and to evaluate the hypothesized temperature dependence of  $\omega$ . Therefore, the adjustable transport parameters were inversely determined using the EC-based BTC data as calibration

constraints. To solve equations 4 and 5, a 1-D numerical model was constructed using MODFLOW (Harbaugh, 2005) and MT3DMS, for flow and solute transport simulations, respectively (see the Supporting Information for full details). Subsequently, PEST (Doherty and Hunt, 2010) was employed to determine optimized parameter values for the adjustable transport parameters by minimizing the sum of the squared residuals between simulated and corresponding observed values (e.g., concentrations).

Four different calibration and, thus, data evaluation approaches (A1 to A4) were considered. First (A1), the BTCs were evaluated separately employing the ADE equation, i.e., all mass transfer coefficients  $\omega_i$  for all temperature levels  $i$  were set to zero. Next, the DDMT model (A2;  $\omega_i$  variable) was employed, thereby assuming that the experiments were entirely independent. This corresponds to the typical scenario where breakthrough monitoring occurs at a single temperature level. In contrast, in A3 and A4 the BTCs were jointly evaluated. For this, the temperature-independent transport parameters, i.e.,  $\beta$  and  $\alpha_L$  were jointly calibrated with constraining data from all temperature levels. On the other hand, all  $\omega_i$  were considered to be separate, temperature-dependent calibration parameters. For A3, the ratios between the  $\omega_i$  variations were not pre-defined, i.e., the empirical constant  $f$  in Eq. 7 was adjustable. In contrast, in A4 the ratios between the  $\omega_i$  variations were pre-defined by setting the  $f$  value to '1', while assuming a temperature dependence analogous to the previously established temperature dependence of diffusion coefficients. For A1 to A4, pore diffusion coefficients  $D_{p,i}$  were considered constant with pre-defined values to reduce unnecessary ambiguity affecting the inverse modeling procedure. Hereby,  $D_m$  and, hence, also  $D_p$  values (with  $D_p \approx D_m \times n$ , i.e.,  $\varepsilon$  approximated by  $n^{-1}$ ) were defined based on the water's ionic composition during the breakthrough peak (see Supporting Information for more details) considering the respective temperature level (Eq. 6). Note that eight separate PEST runs with significantly varying starting conditions were performed for each approach in order to manually mimic a global optimization strategy.

### 3. Experimental observations

#### 3.1 Continuous EC-based observation data

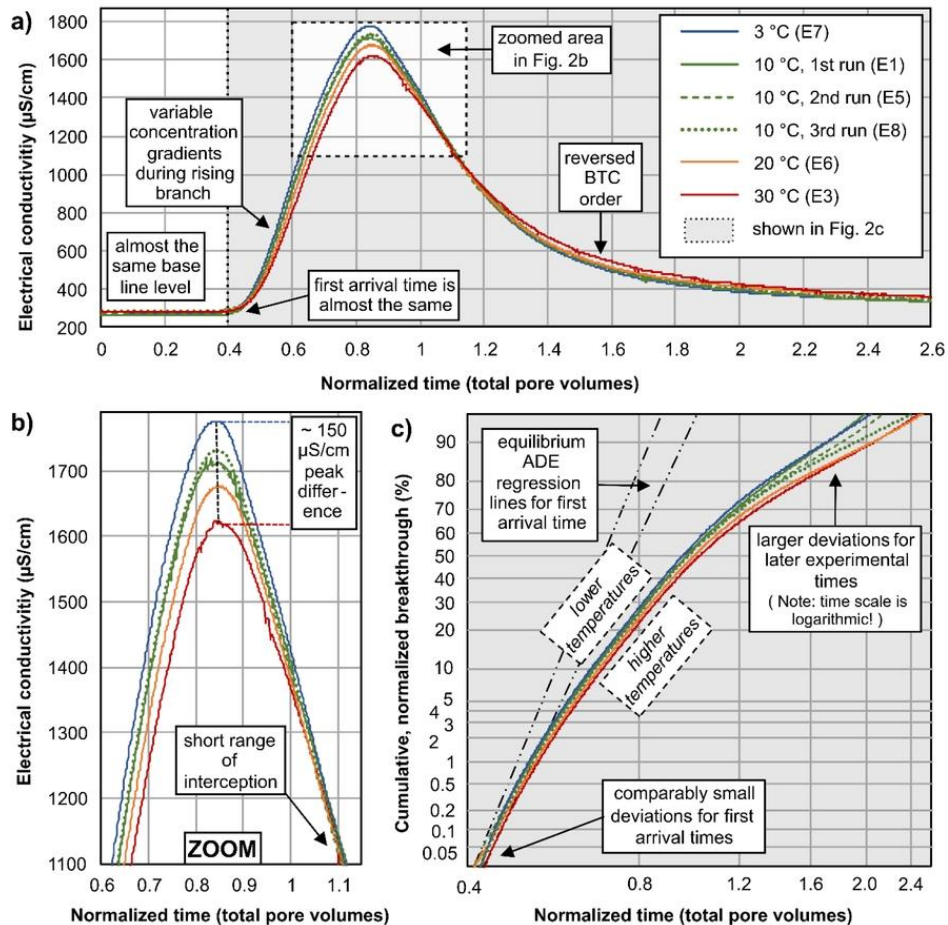
Figure 2 shows the EC-based BTCs obtained in the experiments with 24-h KBr application, i.e., E1, E3, as well as E5 to E8. Standard concentration-time scatterplots are shown in Figures 2a and 2b, and a semi-logarithmic probability net graph is shown in Figure 2c. The probability net graph allows for a better illustration of the first tracer arrival as well as of its late-time behavior. Note that any tracer transport unaffected by non-equilibrium processes will result in a quasi-straight line. It also allows for a preliminary parameter estimation for basic transport parameters ( $\beta$ ,  $\alpha_L$ ), based on the graphical method (see Supporting Information for full details) proposed by Nitsche (1981).

In all cases the first breakthrough at the column's effluent end was observed after  $\sim 1$  day, i.e.,  $\sim 0.4$  exchanged total pore volumes (PV), while the peak is recorded shortly after  $\sim 0.8$  total PVs ( $\sim 2$  days). The shape of the BTCs points towards a small to medium contribution of the immobile region to the overall transport, given that the post-peak tailing extends up to  $\sim 3$  total PVs ( $\sim 1$  week). It is clearly evident that a change in the experimental temperature has a systematic effect on the shape of the BTC. In particular, the EC data from the four different temperature levels result in a fanned BTC array (see Figure 2a). From the plot it is apparent that higher experimental temperatures are associated with decreased peak values. The observed peak values for EC range between  $1623 \mu\text{S/cm}$  ( $30^\circ\text{C}$ , E3) and  $1775 \mu\text{S/cm}$  ( $3^\circ\text{C}$ , E7). When normalized to the maximum signal difference ( $\sim 2.7 \text{ mS/cm}$ ), the EC difference of around  $\sim 150 \mu\text{S/cm}$  corresponds to a signal difference of  $\sim 6\%$  (see Figure 2b). When normalized to



Confidential manuscript submitted to *Water Resources Research*

the observed maximum difference of  $\sim 1.5$  mS/cm ( $\sim 1.8$  mS/cm in the 3 °C experiment vs. a background of  $\sim 0.3$  mS/cm), the relative EC difference is  $\sim 10\%$ .



**Figure 2.** EC-based BTCs recorded at the temperature levels 3 °C, 10 °C, 20 °C and 30 °C, each referred to the same reference temperature (25 °C) by temperature compensation after DIN EN 27888. **a)** concentration-time plots, **b)** zoom on the breakthrough peak, **c)** probability net graph with initial parameter estimation (shown is the shaded area marked in Fig. 2a).

Interestingly, the first arrival and peak times of the EC signal at the column outflow were almost the same for all investigated temperature levels. The observed deviations in the first arrival times (a few minutes) are still within the error margin of the defined versus the actual flow rate. In terms of the late-time behavior, higher/lower experimental temperatures lead to a shift of the cumulative curves to the right/left in the probability net graph (see Figure 2c), respectively. The results of the initial parameter analysis, employing the method after Nitsche (1981), were changed as well (based on regression lines of the equilibrium advection dispersion equation (ADE) in Figure 2c). Here, values range from  $\sim 60\%$  to  $\sim 75\%$  for  $\beta$  and from  $\sim 0.5$  cm to  $\sim 1.5$  cm for  $\alpha_L$ .

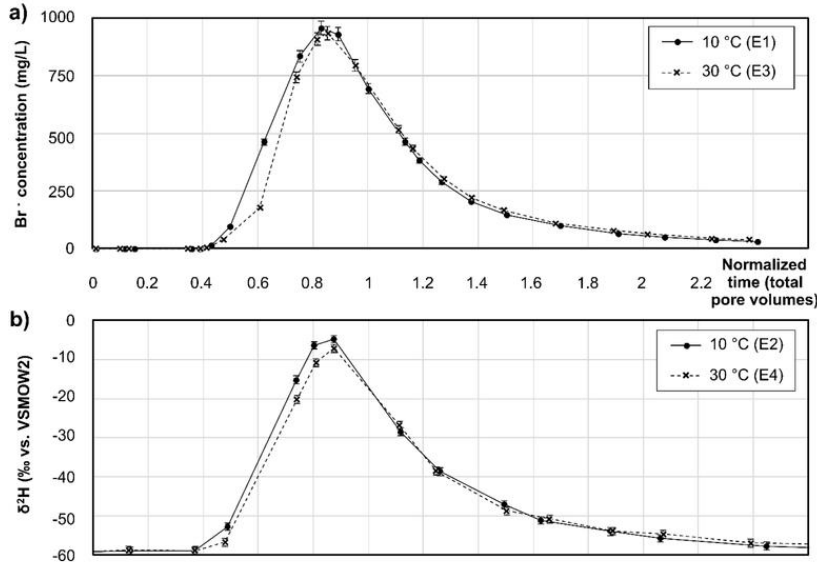
All described observations provide a strong indication that the modifications to the BTC shape are related to the temperature-dependent changes in the diffusion coefficients (pore diffusion and DDMT). Although less pronounced compared to the differences in the peak magnitudes, there is a post-peak reversal of the BTC order (see Figures 2a and 2b) during the phase

when the tracer is slowly released from the immobile regions, further underpinning this hypothesis. Note also that the BTCs intercept after the peak at approximately the same time after  $\sim 1.1$  total PVs. The same phenomenon was previously observed by [van Genuchten and Wierenga \(1976\)](#), especially for  $\omega$  below  $\sim 0.1 \text{ d}^{-1}$ , while performing a model-based and temperature-independent parameter study for the DDMT approach.

The datasets obtained from the  $10^\circ\text{C}$  experiments were almost congruent with only small differences in the observed EC values, mainly in the form of a small offset caused by the refill procedure of the tap water reservoir (compare experiments E1 and E5 vs. E8). Hence, there was no temporal trend. Furthermore, the comparably small variations for the EC base level at different temperature levels – with a maximum  $\Delta\text{EC}$  of less than  $20 \mu\text{S}/\text{cm}$  – indicate that analytical uncertainties related to, among others, the employed temperature compensation are significantly smaller than the observed differences in the breakthrough behavior.

### 3.2 Discrete sampling results for $\delta^2\text{H}$ and bromide

For the  $10^\circ\text{C}$  and the  $30^\circ\text{C}$  temperature levels, discretely sampled BTCs for  $\text{Br}^-$  as well as  $\delta^2\text{H}$  are displayed in Figure 3, together with their analytical errors. In general, the BTC shapes qualitatively mimic the EC observations discussed above. In particular, the first arrival and peak times were very similar, and the same finding more or less also applies to the normalized peak values, which were in the same range as for EC. In contrast to the clearly visible BTC differences obtained from the EC data, the discrete sampling, however, resulted in less pronounced deviations between the two analyzed temperature levels. This may be caused by the much lower temporal density of observation data and, hence, by a larger effect of single measurement errors. Besides that, all values represent time-averaged values over the length of the sampling event, which took significantly longer than the near-real-time EC measurement.



**Figure 3.** BTCs based on the discrete sampling: **a)**  $\text{Br}^-$  concentrations for the temperature levels  $10^\circ\text{C}$  (E1) and  $30^\circ\text{C}$  (E3) as well as **b)**  $\delta^2\text{H}$  isotope ratios for the temperature levels  $10^\circ\text{C}$  (E2) and  $30^\circ\text{C}$  (E4). Values are given including analytical errors. Linearly splicing lines between symbols do not represent real values.



Nevertheless, the hypothesized impact of the temperature variations is still visible. This is in particular true during the rising branch of the BTC, where the observed concentrations / water fractions of the 30 °C BTCs were continuously below the values of the 10 °C BTCs. When converted to relative fractions (not shown), very slight but still measurable differences in the breakthrough peak value and in the intensity of the tailing can be observed. Specifically, the smaller,  $^2\text{H}$ -labeled water molecule appears to be slightly more influenced by diffusion than the larger bromide anion. This also indicates that the observed temperature dependence for the EC-based BTCs (as shown in section 3.1) is most likely a combined effect, as the EC represents various species with their own species-dependent diffusion coefficients. This will, in turn, also affect the investigated exchange between mobile and immobile regions.

The analysis of the remaining major ions indicates that ion exchange – mainly in the form of a release of calcium, magnesium, as well as sodium cations – occurred during the tracer breakthrough at both investigated temperature levels, while potassium was temporally bound to the sediment's surface as compensation, eventually leading to a significant retardation of this cation. Aside from the phenomena already discussed for EC,  $^2\text{H}$  and  $\text{Br}^-$ , only small temperature-related differences were observed for the anion and cation BTCs (see Supporting Information for full details). Also, note in this context that, among others, the ionic charge balance in the liquid phase needs to be maintained at any time of the migration process (electrostatic neutrality). That means that Coulombic interactions (see, e.g., [Rolle et al., 2018](#)) may have further modified the transport of the saline tracer's components. This, however, should not have affected the migration of the deuterated water, as this is not a charged species.

#### 4. Data evaluation and discussion

##### 4.1 Parameter estimation results

The PEST-estimated parameter values for evaluation approaches A1 to A4 as well as accompanying quality parameters are listed in Table 3. Note that the estimated mass transfer rates are shown as dimensionless Damköhler numbers to allow for a direct assessment of the relative impact, while dimensional values are given in the Supporting Information. All results refer to the continuously monitored, EC-based BTCs. In general, the optimization results highlight the importance of considering temperature effects on the estimated transport parameters during evaluation. Observed particularities are explained in the following.

Employing the ADE model (A1) leads to a comparably wide calibration parameter range with a difference of  $\Delta\beta \approx 7.6\%$  and  $\Delta\alpha_L \approx 2.1$  cm between the 30 °C and the 3 °C experiments. Qualitatively, the results follow a trend that can be anticipated from the BTC shapes (Figure 2a and 2c). However, the estimated  $\beta$  values are slightly higher and the  $\alpha_L$  values are much higher than the ones obtained from the graphical method (Figure 2c). Furthermore, as the ADE does not account for non-equilibrium processes (e.g., [Hunt et al., 2014](#)) the residuals remain comparably large (see Table 4: quality parameters). By employing the DDMT process and, hence, by adding  $\omega$  (respective  $Da$ ) as a third adjustable parameter (A2), the residuals between simulation results and experimental data decrease significantly. Furthermore, the obtained values of  $\beta$  now differ only slightly, with  $\Delta\beta \approx 2.4\%$ . Recalculated to porosities,  $n_m$  and  $n_{im}$  lie in the range between 21.3% and 22.1% and between 9.8% and 10.6%, respectively. Almost the same applies for the longitudinal dispersivity: on average, the estimated  $\alpha_L$  values were three times smaller than the corresponding values in A1, while  $\Delta\alpha_L \approx 0.9$  cm also showed smaller differences. Surprisingly, both  $\beta$  and  $\alpha_L$  decrease systematically with rising temperatures, especially the latter. This is the opposite behavior of that seen for the A1 results, which is also not immediately plausible given that lower peak values combined with wider BTC shapes are typically associ-

ated with increasing dispersivity values. In this scenario, the DDMT coefficient varies significantly, with inversely determined values for  $\omega_i$  between  $6.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  and  $11.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  ( $Da \approx 0.47\text{--}0.83$ ) that correlate with experimental temperature.

**Table 3.** Parameter estimation results for the evaluation approaches A1 to A4. The values given in parentheses denote the ratios between the respective value and the reference at 10 °C.

parameter	$T_{\text{exp}}$	A1: ADE	A2: DDMT, not coupled	A3: DDMT, weakly coupled	A4: DDMT, strongly coupled
<i>estimated transport parameters</i>					
$\beta = \frac{n_m}{n}$ (%)	3 °C	79.1±0.4 (97%)	69.2±0.3 (101%)	68.2±0.1 <sup>a</sup>	70.1±0.2 <sup>a</sup>
	10 °C = $T_{\text{ref}}$	81.2±0.5 (100%)	68.5±0.2 (100%)	68.2±0.1 <sup>a</sup>	70.1±0.2 <sup>a</sup>
	20 °C	83.6±0.6 (103%)	67.7±0.2 (99%)	68.2±0.1 <sup>a</sup>	70.1±0.2 <sup>a</sup>
	30 °C	86.7±0.6 (107%)	66.8±0.2 (98%)	68.2±0.1 <sup>a</sup>	70.1±0.2 <sup>a</sup>
$\alpha_L$ (cm)	3 °C	8.5±0.2 (93%)	3.5±0.1 (109%)	3.1±0.1 <sup>a</sup>	3.8±0.1 <sup>a</sup>
	10 °C = $T_{\text{ref}}$	9.1±0.3 (100%)	3.2±0.1 (100%)	3.1±0.1 <sup>a</sup>	3.8±0.1 <sup>a</sup>
	20 °C	9.8±0.3 (108%)	2.9±0.1 (91%)	3.1±0.1 <sup>a</sup>	3.8±0.1 <sup>a</sup>
	30 °C	10.6±0.3 (116%)	2.6±0.1 (81%)	3.1±0.1 <sup>a</sup>	3.8±0.1 <sup>a</sup>
$Da = \frac{\omega \times x}{v \times n_m}$ (-)	3 °C	-	$4.7 \times 10^{-1}$ $\pm 1.4 \times 10^{-2}$ (82%)	$5.2 \times 10^{-1}$ $\pm 7.5 \times 10^{-3}$ (88%)	$3.5 \times 10^{-1}$ $\pm 6.8 \times 10^{-3}$ (79%) <sup>b</sup>
	10 °C = $T_{\text{ref}}$	-	$5.7 \times 10^{-1}$ $\pm 1.2 \times 10^{-2}$ (100%)	$5.8 \times 10^{-1}$ $\pm 8.0 \times 10^{-3}$ (100%)	$4.4 \times 10^{-1}$ $\pm 6.8 \times 10^{-3}$ (100%) <sup>b</sup>
	20 °C	-	$6.8 \times 10^{-1}$ $\pm 1.1 \times 10^{-2}$ (120%)	$6.5 \times 10^{-1}$ $\pm 8.6 \times 10^{-3}$ (112%) <sup>b</sup>	$5.9 \times 10^{-1}$ $\pm 6.8 \times 10^{-3}$ (133%) <sup>b</sup>
	30 °C	-	$8.3 \times 10^{-1}$ $\pm 1.45 \times 10^{-2}$ (147%)	$7.6 \times 10^{-1}$ $\pm 9.3 \times 10^{-3}$ (123%)	$7.7 \times 10^{-1}$ $\pm 6.8 \times 10^{-3}$ (175%) <sup>b</sup>
<i>quality of optimization approaches</i>					
$R^2$ (-)		0.973–0.983	0.998–0.999	0.998	0.996
RMSE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) <sup>c</sup>		95.8–109.0	20.9–36.9	27.9	38.9
$\sigma_{\beta, \text{PEST}}$ (%) <sup>d</sup>		0.04–0.07	0.01–0.05	0.03	0.03
$\sigma_{\alpha_L, \text{PEST}}$ (cm) <sup>d</sup>		0.02–0.04	0.02–0.04	0.01	0.01
$\sigma_{Da, \text{PEST}}$ (-) <sup>d</sup>		-	$1.0 \times 10^{-3}$ – $2.6 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$ – $1.9 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$ – $2.4 \times 10^{-3}$ <sup>b</sup>

<sup>a</sup>transport parameter is fitted for all four BTCs / temperatures together, <sup>b</sup>ratio between the values is pre-defined, <sup>c</sup>initial tracer-to-background difference, i.e., the reference value is  $\sim 2.7 \text{ mS}/\text{cm}$ , <sup>d</sup>calculated standard deviations between the eight PEST runs

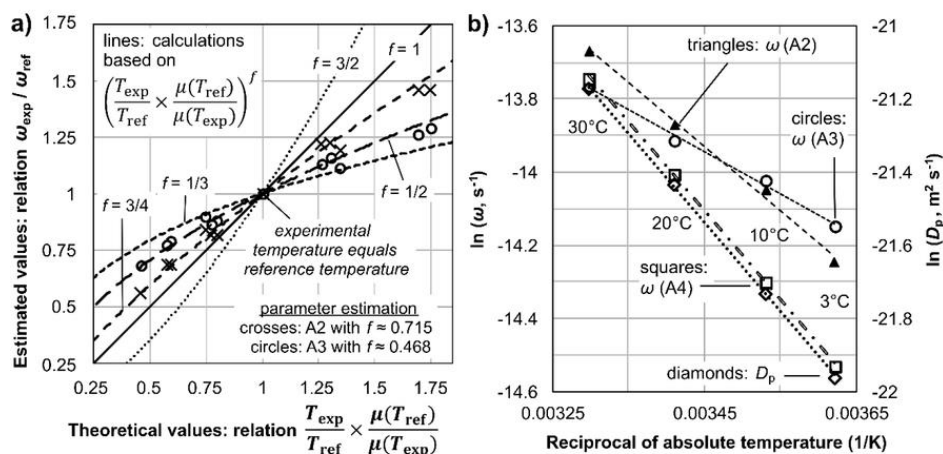
For the weakly coupled parameter estimation (A3), the estimated  $\beta$  and  $\alpha_L$  represent approximately the average of the values obtained by the independent BTC simulation (A2), while the bandwidth of  $\omega_i$  is slightly reduced ( $7.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  to  $10.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , i.e.,



$Da \approx 0.51$  to  $0.75$ ). However, the change of this value still follows the same systematic behavior. Similar to A2, the achieved residuals are again very small. Finally, if the empirical constant in Eq. 7 is set to  $f = 1$  (strongly coupled simulation A4), both  $\beta$  and  $\alpha_L$  exceed the range given by A3 and their estimated values are slightly higher than the estimates derived from the  $3^\circ\text{C}$  experiment (A2). Here, DDMT ranges from  $4.9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  to  $10.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  ( $Da \approx 0.35$ – $0.77$ ) and the residuals increased slightly. However, the residual still remains below the ADE-based results (approach A1) after optimization.

#### 4.2 Theoretical versus observed values

The inversely determined  $\omega_i$  variations between the different temperatures were less pronounced than expected when compared to variations anticipated on the base of an analogous temperature dependence as it is known for molecular diffusion. This observed discrepancy is illustrated in Figure 4a and further analyzed in Figure 4b, which shows an Arrhenius plot in which the natural logarithm of a measured parameter (here:  $D_p$  and  $\omega$ ) is plotted against  $1/T$ . The y-axis intercept corresponds to the  $\ln$  of the pre-exponential factor  $A$  in the Arrhenius equation (see [Stumm and Morgan, 1981](#)), while the line's slope equals  $-E_A/(N_A \times k_B)$ . Here,  $E_A$  is the activation energy and  $N_A \approx 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  is the Avogadro's constant.



**Figure 4.** Overview on the investigated temperature dependencies. **a)** Comparison between theoretical relation, based on viscosity changes, and observed relation, based on PEST estimates for approach A2 and A3. **b)** Arrhenius plot for approaches A2 to A4 with equidistant axis for  $\omega$  and  $D_p$ , the latter for comparison.

In the approaches A2 and A3, the ratio between the  $\omega_i$  variations were allowed to vary. The estimated values for the accompanying empirical constants  $f$  (as defined by Eq. 7) range between 0.468 for approach A3 ( $R^2$  is 0.9929) and 0.715 for approach A2 ( $R^2$  is 0.9954). The temperature dependence of  $\omega$ , if calibrated independently, still follows the Arrhenius relationship (Figure 4b, with parameters in Table 4) in the investigated temperature range, but shows a reduced slope compared to  $D_p$  and the  $\omega$  determined by A4.

The limited number of experimental datasets does not allow for a conclusive explanation of the observed behavior, i.e., the discrepancy between theoretical and experimentally derived values. As EC condenses information from both conservative and reactive substances (e.g., [Singha et al., 2011](#); [Mastrocicco et al., 2011](#)), other processes not specifically investigated in our study could have contributed to the EC modification as a function of the experimental temperature. For example, variations of the electrochemical potential due to the temperature

change may affect the diffusive behavior of both the cations and anions (e.g., [Rolle et al., 2018](#)). Aside from biases induced by hydrochemical processes, the observed attenuation of the temperature dependence might also be related to the physical characteristics of the porous medium itself. This may, for instance, include effects related to changing pore-scale geometrical parameters.

**Table 4.** Arrhenius activation energies  $E_A$  and accompanying pre-exponential factors  $A_E$ . Values were determined by regression analysis using the Arrhenius plot.

parameter	$E_A$ ( $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	$A_E$	comment
$D_p$	20,271	$1.99 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-2}$	theoretical value
$\omega$	14,523	$1.29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	approach A2
	9,512	$4.55 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	approach A3
	20,271	$3.36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	approach A4, i.e., fixed $\omega_i$ ratio

#### 4.3 Transferability to systems with non-flux-based boundary conditions

In the performed experiments, a flux-based boundary condition was defined at the column inflow by employing a peristaltic pump with a defined rotation speed (2<sup>nd</sup>-/1<sup>st</sup>-type boundary condition setup). Another option is to define a constant head difference between inflow and outflow (1<sup>st</sup>-/1<sup>st</sup>-type boundary condition setup). For these systems, any increase or decrease of the temperature would directly lead to increasing or decreasing Darcy velocities, respectively, as the  $K$  value is correlated to both viscosity and density changes. In turn, the timescale of advective-dispersive transport (which was constant before) becomes variable and the tracer transport is affected by two overlapping process types: advection and dispersion versus DDMT. This behavior may effectively lead to a reduced or even opposite effect than observed in the experiments of the present study. For example: By increasing the temperature from 10°C to 20 °C,  $\omega$  is intensified between 16% (using Eq. 7 with  $f$  set to 1/2) and 35% ( $f = 1$ ), while both  $K$  and  $q_{\text{Darcy}}$  increase by 30%. This may eventually result in Damkohler value ratios, i.e.,  $Da_{20^\circ\text{C}}/Da_{10^\circ\text{C}}$  between 89% (reduction) and 103% (increment) when compared to the value before the temperature change from 10 °C to 20 °C.

## 5. Conclusions

In this study, the transport behavior of multiple tracers was investigated in eight laboratory column experiments filled with poorly-graded sand and a small fraction of fines. Together with the model-based interpretation, the experiments were aimed at the identification and quantification of the temperature dependence of the mass transfer processes that affect the solute breakthrough behavior in this type of non-homogenous porous media. Confirming our original hypothesis, both the experimental and numerical modeling results suggest a significant influence of the ambient temperature. This highlights the importance of taking not only the selected tracer substance and the accompanying effects on, among others, diffusion coefficients into account, as has been done in many previous studies (e.g., [Liu et al., 2008](#)), but also the experimental temperature in the evaluation of tracer BTCs.

While the laboratory-obtained dual-domain mass transfer rates themselves can generally not be directly used for field-scale applications due to ubiquitous (up-)scaling effects, transferring reaction parameters appears to be more appropriate, as discussed, e.g., in [Greskowiak et al. \(2010\)](#), [Li et al. \(2006\)](#) and [Liu et al. \(2008\)](#). In such cases, column studies and comparable, laboratory-scale experiments should ideally be performed under climate-regulated conditions at temperatures close to those at the studied field sites to allow for a stringent and con-



sistent chain of evidence. Additionally, this also implies that experimental temperatures of complementary experiments (e.g., a reactive column experiment accompanied by a batch reactor study to determine decay coefficients) should not be mixed. In general, experimentally obtained mass transfer coefficients and reactive parameters should always be reported together with the respective experimental temperatures. This is particularly true when EC is employed as a proxy for breakthrough detection, as additional biases introduced by, among others, temperature compensation algorithms must be considered.

Future investigations may expand the current results by additional experiments with a broader selection of sediment types and tracers, and a wider range of flow velocities to further generalize this work. These experiments should be accompanied by systematic parameter studies employing hydrogeochemical modeling to investigate further processes that compete with the dual-domain mass transfer in terms of temperature dependencies. Finally, the method used in this study may be exploited in laboratory-scale experiments to obtain dual-domain mass transfer coefficients with less uncertainties than possible to date, as the combined observation data of multiple BTCs obtained at different temperature levels can then be used to constrain the inverse modeling procedure more tightly.

#### Acknowledgements and Data

We would like to thank Peter Dietrich, Jirka Šimůnek, Thomas Fichtner, Thomas Krause and Sharif Ibne Ibrahim for many helpful scientific discussions. We would also like to thank the various members of the Department Environmental Informatics (UFZ, Leipzig) for useful suggestions and the staff members of the Institute of Groundwater Management (TU Dresden, Dresden) for their enduring technical support. Finally, Peter Kohl and René Hädicke are thanked for their contributions to preliminary experiments. This study was funded by the German Research Foundation (grants: BU 3083/3-1, LI 727/24-1, DI 833/17-1, WA 3973/6-1 and INST 269/436-1 FUGG) as well as by the German Federal Environmental Foundation (grant 20015/363 personal to co-author P. Stock). Travel funding for a short-term research stay at the University of Western Australia (great!ipid4all program, grant: 2016\_55) was provided by the Graduate Academy of TU Dresden as well as by the German Academic Exchange Service (DAAD). The authors declare no conflict of interest.

Supporting Information related to the temperature bandwidth, the model usage and the chemical analysis is provided separately via <https://doi.org/XYZ>. Furthermore, digital versions of the primary experimental datasets, shown in the Figures 2a, 3a and 3b, were uploaded to a permanent data repository (Figshare, see <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.11316791>).

#### References (including Supporting Information)

- Bakker, M., Post, V., Langevin, C.D., Hughes, J.D., White, J.T., Starn, J.J., & Fienen, M.N. (2016). Scripting MODFLOW model development using Python and FloPy. *Groundwater*, 54(5), 733-739. <https://doi.org/10.1111/gwat.12413>
- Becker, M.W., & Coplen, T.B. (2001). Technical Note: Use of deuterated water as a conservative artificial groundwater tracer. *Hydrogeology Journal*, 9, 512-516. <https://doi.org/10.1007/s100400100157>
- Berkowitz, B., Dror, I., Hansen, S. K., & Scher, H. (2016). Measurements and models of reactive transport in geological media. *Reviews of Geophysics*, 54, 930–986. doi:10.1002/2016RG000524.
- Boggs, J.M., & Adams, E.E. (1992). Field study of dispersion in a heterogeneous aquifer: 4. Investigation of adsorption and sampling bias. *Water Resources Research*, 28(12), 3325-3336. <https://doi.org/10.1029/92WR01759>
- Brielmann, H., Griebler, C., Schmidt, S.I., Michel, R., & Lueders, T. (2009). Effects of thermal energy discharge on shallow groundwater ecosystems. *FEMS Microbiology Ecology*, 68, 273-286. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2009.00674.x>.
- Ceazan, M.L., Thurman, E.M., & Smith, R.L. (1989). Retardation of Ammonium and Potassium Transport through a Contaminated Sand and Gravel Aquifer: The Role of Cation Exchange. *Environmental Science & Technology*, 23, 1402-1408. <https://doi.org/10.1021/es00069a012>
- Cussler, E.L. (2009). *Diffusion – Mass transfer in fluid systems*, 3rd edition. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 647 pp.
- Davis, S.N., Thompson, G.M., Bentley, H.W., & Stiles, G. (1980). Ground-Water Tracers - A Short Review. *Groundwater*, 18(1), 14-23. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1980.tb03366.x>



- Derx, J., Farnleitner, A.H., Zessner, M., Pang, L., Schijven, J., & Blaschke, A.P. (2012). Evaluating the effect of temperature induced water viscosity and density fluctuations on virus and DOC removal during river bank filtration – a scenario analysis. *River Systems*, 20(3–4), 169–183. <https://doi.org/10.1127/1868-5749/2012/0059>
- DIN (1993). *Water quality: determination of electrical conductivity (ISO 7888:1985), German version EN 27888:1993-11*. Berlin, Germany: Beuth Verlag. 16 pp.
- Doherty, J.E., & Hunt, R.J. (2010). *Approaches to highly parameterized inversion - A guide to using PEST for groundwater-model calibration*. Report No. 2010-5169. Reston/VA, USA: U.S. Geological Survey. 70 pp.
- Doherty, J. (2018). PEST Model-Independent Parameter Estimation User Manual Part I: PEST, SENSAN and Global Optimisers, 7th edition. <http://www.pesthomepage.org/getfiles.php?file=newpestman1.pdf> last access on 09 June 2019
- Engström, M., & Nordell, B. (2016). Temperature-driven groundwater convection in cold climates. *Hydrogeology Journal*, 24, 1245–1253. <https://doi.org/10.1007/s10040-016-1420-0>
- Epting, J., & Huggenberger, P. (2013). Unraveling the heat island effect observed in urban groundwater bodies – Definition of a potential natural state. *Journal of Hydrology*, 501, 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.08.002>
- Epting, J., Händel, F., & Huggenberger, P. (2013). Thermal management of an unconsolidated shallow urban ground-water body. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17, 1851–1869. <https://doi.org/10.5194/hess-17-1851-2013>
- Feehley, C.E., Zheng, C., & Molz, F.J. (2000). A dual-domain mass transfer approach for modeling solute transport in heterogeneous porous media, application to the MADE site. *Water Resources Research*, 36(9), 2051–2515. <https://doi.org/10.1029/2000WR900148>
- Ferguson, G., & Woodbury, A.D. (2007). Urban heat island in the subsurface. *Geophysical Research Letters*, 34(23), L23713. <https://doi.org/10.1029/2007GL032324>
- Ferguson, G., & Woodbury, A.D. (2004). Subsurface heat flow in an urban environment, *Journal of Geophysical Research*, 109, B02402. <https://doi.org/10.1029/2003JB002715>
- Fogler, H.S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th edition*. Upper Saddle River/NJ, USA: Prentice Hall. 1080 pp.
- Gharabaghi, B., Safadoust, A., Mahboubi, A.A., Mosaddeghi, M.R., Unc, A., Ahrens, B., & Sayyad, G. (2015). Temperature effect on the transport of bromide and E. coli NAR in saturated soils. *Journal of Hydrology*, 522, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.01.003>
- Greskowiak, J., Prommer, H., Liu, C., Post, V.E.A., Ma, R., Zheng, C., & Zachara, J.M. (2010). Comparison of parameter sensitivities between a laboratory and field-scale model of uranium transport in a dual domain, distributed rate reactive system. *Water Resources Research*, 46, W09509, <https://doi.org/10.1029/2009WR008781>.
- Händel, F., Liedl, R., Fank, J., & Rock, G. (2013). Regional modeling of geothermal energy systems in shallow aquifers: the Leibnitzer Feld case study (Austria). *Environmental Earth Sciences*, 70(8), 3433–3446. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2469-x>
- Haggerty, R., & Gorelick, S.M. (1995). Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity. *Water Resources Research*, 31(10), 2383–2400. <https://doi.org/10.1029/95WR10583>
- Hahnwald, A. (2018). *Optimierung eines experimentellen Aufbaus und Vorversuche zum Nachweis der Temperaturabhängigkeit des Massentransfers in doppelporösen, wassergesättigten Medien (Bachelor's thesis)*. Dresden, Germany: Technische Universität Dresden. 81 pp. [in German, translation: Optimization of an experimental setup and preliminary experiments to prove the temperature dependence of mass transfer in water-saturated double porosity media].
- Harbaugh, A.W. (2005). *MODFLOW-2005 - The U.S. Geological Survey modular groundwater model - the Ground-Water Flow Process: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A16*. Washington, D.C., USA & Reston, VA, USA: U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey. 253 pp.
- Harris, A.P.F., McDermott, C.I., Kolditz, O., & Haszeldine, R.S. (2015). Modelling groundwater flow changes due to thermal effects of radioactive waste disposal at a hypothetical repository site near Sellafield, UK. *Environmental Earth Sciences*, 74(2), 1589–1602. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4156-6>
- Haws, N.W., Paraskewich, M.R., Hilpert, M., & Ball, W.P. (2007). Effect of fluid velocity on model-estimated rates of radial solute diffusion in a cylindrical macropore column. *Water Resources Research*, 43(10), W10409. <https://doi.org/10.1029/2006WR005751>
- Hunt, A., Ewing, R., & Ghanbarian, B. (2014). Percolation Theory for Flow in Porous Media, 3<sup>rd</sup> edition. *Lecture Notes in Physics*, 800. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-03771-4>
- Käss, W. (2004). *Lehrbuch der Hydrogeologie Vol. 9, Geohydrologische Markierungstechnik, 2nd Edition*. Berlin, Germany & Stuttgart, Germany: Borntraeger. 557 pp. [in German, translation: Textbook of geohydrological marking and tracing techniques]
- Knorr, B., Maloszewski, P., Krämer, F., & Stumpp, C. (2016). Diffusive mass exchange of non-reactive substances in dual-porosity porous systems – column experiments under saturated conditions. *Hydrological Processes*, 30(6), 914–926. <https://doi.org/10.1002/hyp.10620>
- Koeniger, P., Leibundgut, C., Link, T., & Marshall, J.D. (2010). Stable isotopes applied as water tracers in column and field studies. *Organic Geochemistry*, 41(1), 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.07.006>
- Lee, L.S., Rao, P.S.C., Brusseau, M.L., & Ogwada, R.A. (1988). Nonequilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, 779–793. <https://doi.org/10.1002/etc.5620071001>
- Levy, B.S., & Chambers, R.M. (1987). Bromide as a conservative tracer for soil-water studies. *Hydrological Processes*, 1(4), 385–389. <https://doi.org/10.1002/hyp.3360010406>
- Li, L., Peters, C.A., & Celia, M.A. (2006). Upscaling geochemical reaction rates using pore-scale network modeling. *Advances in Water Resources*, 29(9), 1351–1370. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.10.011>
- Liu, C., Zachara, J.M., I Qafoku, N.P., & Wang, Z. (2008). Scale-dependent desorption of uranium from contaminated subsurface sediments. *Water Resources Research*, 44, W08413, <https://doi.org/10.1029/2007WR006478>



- Lund, J.W., Freeston, D.H. (2001). World-wide direct uses of geothermal energy 2000. *Geothermics*, 30(1), 29-68. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(00\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(00)00044-4)
- Ma, R., Zheng, C. (2010). Effects of Density and Viscosity in Modeling Heat as a Groundwater Tracer. *Groundwater*, 48(3), 380-389. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2009.00660.x>
- Mastrocicco, M., Prommer, H., Pasti, L., Palpacelli, S., & Colombani, N. (2011). Evaluation of saline tracer performance during electrical conductivity groundwater monitoring. *Journal of Contaminant Hydrology*, 123(3-4), 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.01.001>
- Martens-Menzel, R. (2011). *Physikalische Chemie in der Analytik (Eine Einführung in die Grundlagen mit Anwendungsbeispielen)*, 2. Auflage. Wiesbaden, Germany: Vieweg+Teubner. 172 p. [in German, translation: Physical Chemistry in Analytical Chemistry (An Introduction to the Basics with Application Examples), 2<sup>nd</sup> edition].
- Menberg, K., Bayer, P., Zosseder, K., Rumohr, S., & Blum, P. (2013). Subsurface urban heat islands in German cities. *Science of the Total Environment*, 442, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.043>
- Miller, C.C. (1924). The Stokes-Einstein law for diffusion in solution. *Proceedings of the Royal Society A*, 106(740), 724-749. <https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0100>
- Nitsche, C. (1981). *Beitrag zur mathematischen Modellbildung und digitalen Simulation von Stofftransport-, Stoffaustausch-, Stoffspeicher- und Stoffumwandlungsprozessen in der Aerationzone (Doctoral dissertation)*, Dresden, Germany: Technische Universität Dresden. 128 p. [in German, translation: Contributions to mathematical modeling and digital simulation of solute transport, mass transfer, storage and transformation processes in the aeration zone]
- Parkhurst, D.L., & Appelo, C.A.J. (2013). *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. Washington/DC, USA & Reston/VA, USA: U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey. 519 pp.
- Pouloupatis, P.D., Florides, G., & Tassou, S. (2011). Measurements of ground temperatures in Cyprus for ground thermal applications. *Renewable Energy*, 36, 804-814. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.029>
- Prommer, H., & Stuyfzand, P.J. (2005). Identification of temperature-dependent water quality changes during a deep well injection experiment in a pyritic aquifer. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2200-2209. <https://doi.org/10.1021/es0486768>
- Prommer, H., Aziz, L.H., Bolaño, N., Taubald, H., & Schütt, C. (2008). Modelling of geochemical and isotopic changes in a column experiment for degradation of TCE by zero-valent-iron. *Journal of Contaminant Hydrology*, 97, 13-26. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.11.003>
- Prommer, H., Sun, J. & Kocar, B.D. (2019). Using Reactive Transport Models to Quantify and Predict Groundwater Quality, *Elements*, 15, 2, 87-92. <https://doi.org/10.2138/gselements.15.2.87>
- Rawson J., Prommer, H., Siade, A., Carr, J., Berg, M., Davis, J.A., & Fendorf, S. (2016). Numerical modeling of arsenic mobility during reductive iron-mineral transformations. *Environmental Science Technology*, 50(5), 2459-2467, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05956>.
- Rolle, M., Sprocati, R., Masi, M., Jin, B., & Muniruzzaman, M. (2018). Nernst-Planck based description of transport, Coulombic interactions and geochemical reactions in porous media: Modeling approach and benchmark experiments. *Water Resources Research*, 54, 3176-3195. <https://doi.org/10.1002/2017WR022344>
- Saripalli, K.P., Meyer, P.D., Bacon, D.H., & Freedman, V.L. (2001). Changes in Hydrologic Properties of Aquifer Media Due to Chemical Reactions: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(4), 311-349. <https://doi.org/10.1080/20016491089244>
- Schreöder, W.A. (2009). Running BeoPEST. <https://www.prinmath.com/pest/RunBeoPEST.pdf>, last access on 09 June 2019.
- Šimůnek, J., Šejna, M., Saito, H., Sakai, M., & van Genuchten, M.T. (2009). *The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. Version 4.08*. Riverside/CA, USA: University of California Riverside. 332 pp.
- Singha, K., Li, L., Day-Lewis, F.D., & Regberg, A.B. (2011). Quantifying solute transport processes: Are chemically "conservative" tracers electrically conservative? *Geophysics*, 76(1), F53-F63. <https://doi.org/10.1190/1.3511356>
- Stein, O.R., Biederman, J.A., Hook, P.B., & Allen, W.C. (2006). Plant species and temperature effects on the k-C\* first-order model for COD removal in batch-loaded SSF wetlands. *Ecological Engineering*, 26(2), 100-112. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.07.001>
- Stumm, W., & Morgan, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, 2nd Edition*. New York, NY, USA: John Wiley & Sons Ltd. 780p
- Sun, J., Prommer, H., Siade, A.J., Chillrud, S.N., Mailloux, B.J., & Bostick, B.C. (2018) Model-Based Analysis of Arsenic Immobilization via Iron Mineral Transformation under Advective Flows. *Environmental Science & Technology*, 52(16), 9243-9253, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01762>
- Taniguchi, M., Shimada, J., Tanaka, T., Kayane, I., Sakura, Y., Shimano, Y., Dapaah-Siakwan, S., & Kawashima, S. (1999). Disturbances of temperature-depth profiles due to surface climate change and subsurface water flow: 1. An effect of linear increase in surface temperature caused by global warming and urbanization in the Tokyo Metropolitan Area, Japan. *Water Resources Research*, 35(5), 1507-1517, <https://doi.org/10.1029/1999WR900009>.
- Taniguchi, M., & Uemura, T. (2005). Effects of urbanization and groundwater flow on the subsurface temperature in Osaka, Japan. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 152(4), 305-313. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2005.04.006>
- Taniguchi, M., Uemura, T., & Jago-on, K. (2007). Combined Effects of Urbanization and Global Warming on Subsurface Temperature in Four Asian Cities. *Vadose Zone Journal*, 6, 591-596. <https://doi.org/10.2136/vzj2006.0094>
- Toride, N., Leji, F.J., & van Genuchten, M.T. (1993). A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resources Research*, 29(7), 2167-2182. <https://doi.org/10.1029/93WR00496>
- van Genuchten, M.T., & Wierenga, P.J. (1976). Mass transfer studies in sorbing porous media, I: Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 40(4), 473-480. <https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x>

Confidential manuscript submitted to *Water Resources Research*

- Vienken, T., Huber, E., Kreck, M., Huggenberger, P., & Dietrich, P. (2017). How to chase a tracer – combining conventional salt tracer testing and direct push electrical conductivity profiling for enhanced aquifer characterization. *Advances in Water Resources*, 99, 60-66. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2016.11.010>
- Voss, C.I. (1984). *SUTRA – A finite-element simulation model for saturated-unsaturated, fluid-density-dependent groundwater flow with energy transport or chemically-reactive single-species solute transport*. USGS Water-Resources Investigations Report 84-4369. Reston/VA, USA: U.S. Geological Survey. 409 p.
- Wang, B. (1990). Permafrost and Groundwater Conditions, Huola River Basin, Northeast China. *Permafrost and Periglacial Processes*, 1(1), 45-52. <https://doi.org/10.1002/ppp.3430010106>
- Williams, J.R. (1970). *Ground Water in the Permafrost Regions of Alaska - Geological Survey Professional Paper 696*. Washington/D.C., USA: U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey. 90 pp.
- Young, D. F., & Ball, W.P. (1998). Estimating diffusion coefficients in low-permeability porous media using a macropore column. *Environmental Science & Technology*, 32(17), 2578-2584. <https://doi.org/10.1021/es9711324>
- Zheng, C., & Wang, P.P. (1999). *MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems - Documentation and User's Guide - Contract Report SERDP-99-1*. Vicksburg/MS, USA: U.S. Army Engineer Research and Development Center. 239 pp.





*Water Resources Research*

Supporting Information for

**Experimental evidence for the temperature dependence of dual-domain mass transport behavior in porous media**

M. Binder<sup>1,2</sup>, A. Hahnwald<sup>2</sup>, F. Händel<sup>2,3</sup>, D. Burghardt<sup>2,†</sup>, C. Engelmann<sup>2,1,†</sup>,  
H. Prommer<sup>4,5,†</sup>, P. Stock<sup>2,†</sup>, F. Tritschler<sup>2,3,†</sup>, R. Liedl<sup>2</sup>, M. Walther<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>UFZ-Helmholtz-Centre for Environmental Research, Department Environmental Informatics, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, Germany, <sup>2</sup>Technische Universität Dresden, Institute of Groundwater Management, Bergstraße 66, D-01069 Dresden, Germany, <sup>3</sup>UFZ-Helmholtz-Centre for Environmental Research, Department Monitoring and Exploration Technologies, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, Germany, <sup>4</sup>CSIRO Land and Water, Private Bag 5, Wembley, WA 6913, Australia, <sup>5</sup>University of Western Australia, School of Earth Sciences, Crawley, WA 6009, Australia, † these five co-authors, listed alphabetically, contributed equally to the manuscript

**Contents of this file**

Text S1 and S2 → pages 2 and 3  
Figures S1 to S4 → pages 4 to 6  
Tables S1 to S5 → pages 7 to 11

**Introduction**

This supporting information provides additional information in terms of the (non-exhaustive) literature research performed for the definition of the investigated temperature range. Furthermore, detailed data is given on the employed model setup (Text S1, Figure S1, and Tables S2 to S4) for the data evaluation as well as breakthrough curves obtained in the experiments E1 and E3 (see main article) for pH value and major anions and cations (Text S2, Figure S2 to S4). Table S5 includes recalculated dimensional mass transfer rates obtained by recalculating the dimensionless Damkohler numbers (from the inverse modeling as shown in the journal article's main text).

References cited in this Supporting Information are listed on page 12 as well as in the main text's reference list.

**Text S1.** Analytical and numerical model detailsAnalytical DDMT model / Graphical evaluation via probability net

Besides standard concentration-time scatterplots, a semi-logarithmic probability net plot as depicted in Figure S1, with exemplary BTCs, is used for qualitative data evaluation (see journal article). This method allows for a detailed view on both the time of the first arrival of a tracer and the late-time behavior (Nitsche, 1981). Hereby, the BTC concentrations are applied in a normalized and accumulated form to the y-axis, while the timescale on the x-axis is logarithmic. Please note that a solute transport without any non-equilibrium processes, i.e., a pure ADE-based (advection dispersion equation) transport gives an almost straight line (black solid line in Figure S1), while rising  $Da$  numbers lead to a 'bending' (non-solid lines in Figure S1).

Numerical model for the approaches A1 to A4*Basic model setup*

The most relevant numerical model parameters are listed in the Tables S1 and S2. For optimization approach A1, i.e., the simulation of a simple ADE without non-equilibrium mass transfer, almost the same setup was employed. The only change compared to the other approaches was that all mass transfer coefficients were set to '0' by definition.

*Optimization algorithm*

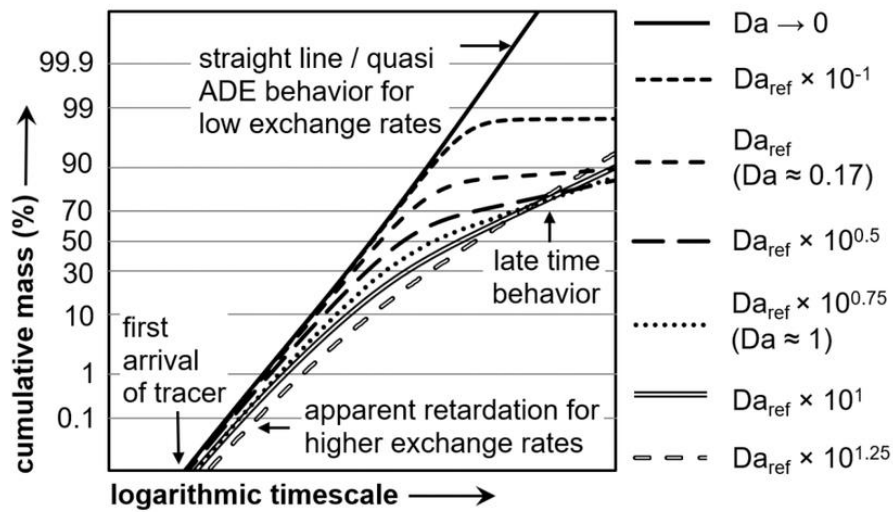
The numerical model was coupled to the optimization software PEST with settings as listed in Table S3. The transfer between model output and PEST was realized using FloPy (Bakker et al, 2016). Note that for the strongly-coupled scenario (A4, with empirical constant  $f = 1$ , see journal article), although the residuals of all BTCs were evaluated, only the mass transfer coefficient required for the 10 °C BTC was directly changed by PEST, while the other coefficients were linked to this value by the PEST command 'tied'. Hereby, the initial parameters represented the intended ratios, mimicking the temperature behavior of the molecular diffusion coefficients.

**Text S2.** pH values and major ion concentrations obtained in experiments E1 and E3

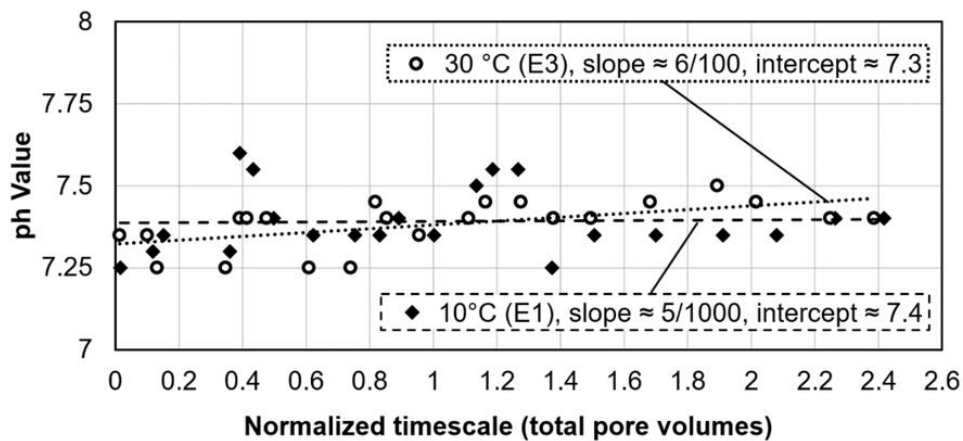
pH values were determined for all samples taken during experiments E1 and E3 employing a calibrated pH sensor coupled to a mobile pH/mV meter (both Co. WTW). The results are depicted in Figure S2. Ion concentrations were determined using ion chromatography (Co. DIONEX) for the anions (see Figure S3) and atom adsorption spectroscopy (Co. Varian) for the cations (see Figure S4). Please note that the phosphate concentration was zero all time and is not shown separately.  $\text{KS}_{4,3}$  was not measured due to limited sample volume.

As shown in Figure S2, the mean pH values stayed almost constant and did not differ significantly between the E1 and E3 experiments ( $\sim 7.4$  vs.  $\sim 7.3$ ), except for some short and relatively small fluctuations during the breakthrough itself ( $\pm 0.2$  vs. the respective average).

The employed saline tracer potassium bromide (KBr) consists of a monovalent bromide anion ( $\text{Br}^-$ ) and a monovalent potassium cation ( $\text{K}^+$ ). The major ion BTCs (Figure S3 and S4) show that the originally injected KBr does not arrive at the column outflow directly. Specifically, ion exchange leads to a release of calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), and sodium ( $\text{Na}^+$ ), while  $\text{K}^+$ , i.e., the potassium cation was retarded with a retardation factor of  $\sim 4$ . Hence,  $\text{K}^+$  may have persisted in the column after an experiment's end and may have biased subsequent experiments, although a long re-equilibration period was interposed in-between all experiments. Note that this reactive behavior was observed for both temperatures. Similar observations regarding the strong retardation of  $\text{K}^+$  even in simple sands were reported before, e.g., by [Ceazan et al. \(1989\)](#). From  $10\text{ }^\circ\text{C}$  to  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , the total  $\text{NO}_x$  levels, i.e., nitrate plus nitrite decreased slightly. However, the observed difference was already small during the starting phase of the experiments and almost vanished with increasing experimental time. The temporal change of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations during the breakthrough followed the previously described behavior for  $\text{Br}^-$ , also with slightly reduced concentrations for the  $30\text{ }^\circ\text{C}$  results. Furthermore, the temperature dependence of the lime carbon dioxide equilibrium contributes to a small concentration offset also for the base line. Contrary,  $\text{Na}^+$ , chloride ( $\text{Cl}^-$ ) as well as sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) concentrations were not affected by temperature. Phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) concentrations were below the detection limit at all times.

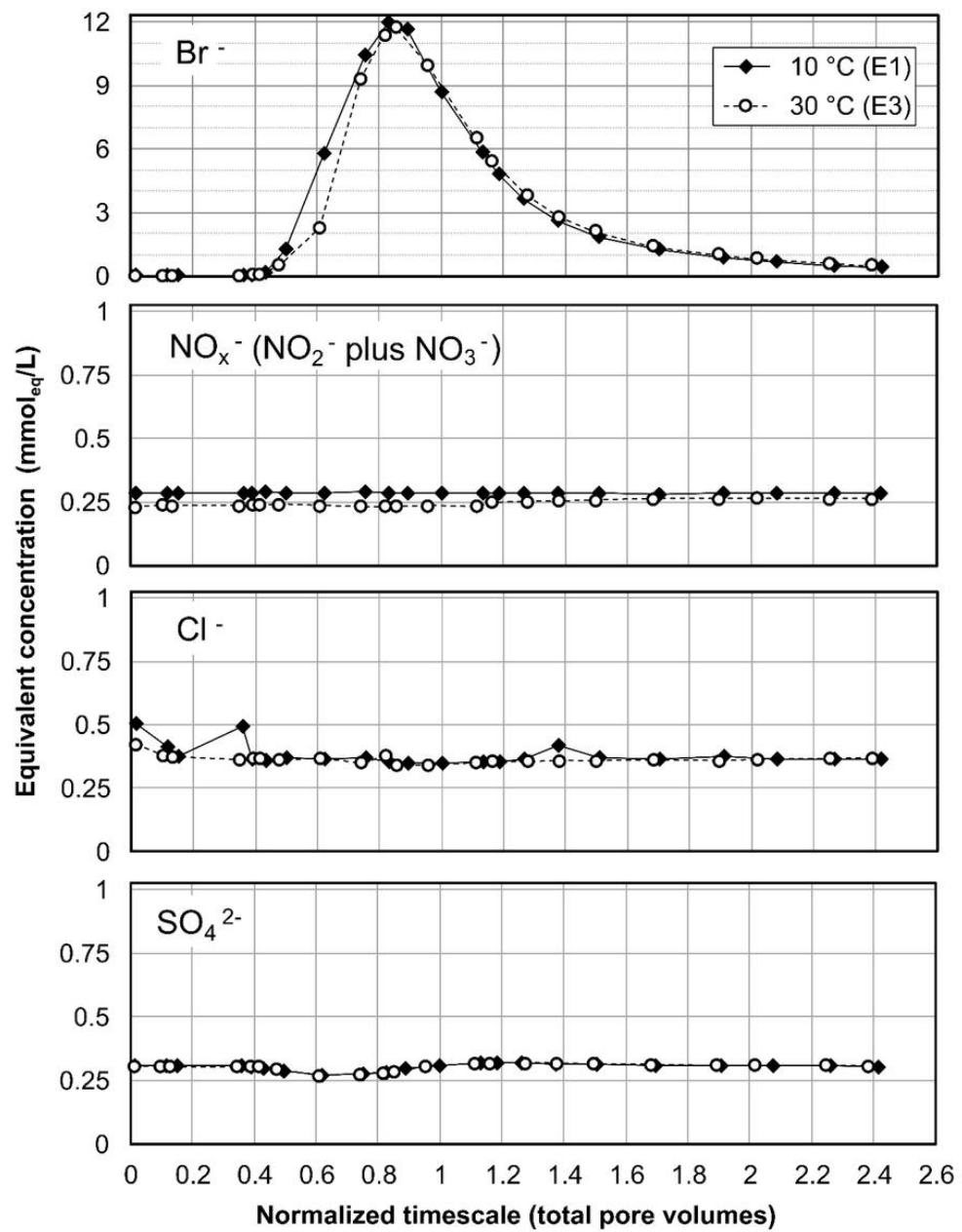


**Figure S1.** Exemplary BTCs with variable intensities of DDMT presented in a semi-logarithmic probability net. For all simulations, the following parameters were kept constant: column length ( $x = 100$  cm), Darcy's velocity ( $v_{\text{Darcy}} = 5$  cm/d) as well as longitudinal dispersivity ( $\alpha_L = 1$  cm). The mass transfer coefficient  $\omega$  was then varied based on a reference mass transfer coefficient  $\omega_{\text{Ref}}$  of  $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  which equals a Damköhler number ( $Da$ ) of approximately 0.17.

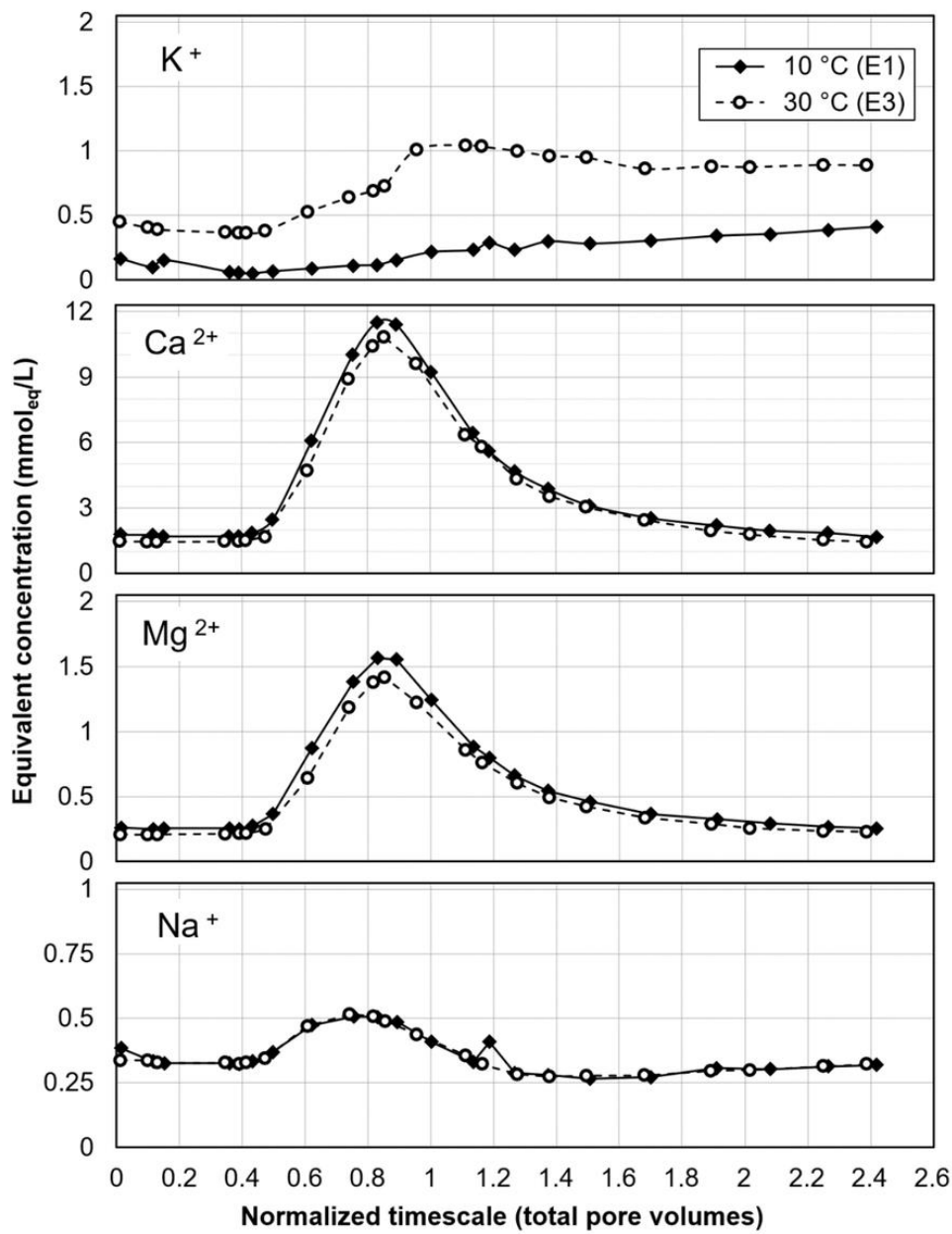


**Figure S2.** pH values of the samples taken during the experiments E1 and E3.





**Figure S3.** Equivalent concentrations of main anions in the samples taken during the experiments E1 and E3.



**Figure S4.** Equivalent concentrations of main cations in the samples taken during the experiments E1 and E3.

<b>literature reference</b>	<b>temperatures</b>	<b>comment/ location</b>
<i>laboratory definitions</i>		
IUPAC <sup>1</sup>	25 °C, i.e., 298.15 K exactly	standard laboratory temperature
Martens-Menzel (2011)	~20 °C to ~30 °C	typical range of laboratory temperatures
<i>field-scale case studies</i>		
Ferguson and Woodbury (2004, 2007)	'urban heat island effect' of +2 K to +5 K relative to surrounding non- urbanized areas	Winnipeg, Canada
Taniguchi et al. (1999, 2007); Taniguchi and Uemura (2005)	mean subsurface temperatures from ~16 °C to ~20 °C in Japan, from ~15 °C to 17°C in South Korea, and ~30 °C observed in Thailand	Tokyo, Nagoya, Osaka, Japan; Seoul, South Korea; Bangkok, Thailand;
Menberg et al. (2013)	anomalies of up to + 20 K found near power plants, landfills, and open geothermal systems	Berlin, Munich, Cologne, Frankfurt, Karlsruhe, Darmstadt (all in Germany)
Epting and Huggenberger (2013)	natural state of ~10 °C; anomalies of up to +7 K found near temperature- regulated buildings reaching into the aquifer	Basel-City, Switzerland
Pouloupatis et al. (2011)	elevated subsurface temperatures (~20 °C) compared to Central- European areas	Nicosia, Limassol (both in Cyprus)
Wang (1990), Williams (1970)	around freezing point	permafrost regions

<sup>1</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry

**Table S1.** Relevant temperature levels extracted from literature (examples).

category	properties	value	comment
domain definitions	dimensions	1 dimension (x) only, i.e., 1 layer and 1 row	laboratory column setup with a length-to-diameter ratio of 13.2 → approximation as 1-D system is valid
	# columns	200 + 1	equals total length of laboratory column (L = 100.6 cm); 1 additional cell due to block-centered approach; column width is small enough to ensure appropriate grid Peclet numbers
	column width	0.00503 m	
	layer thickness	0.06735 m	equals cross sectional area of laboratory column (A ≈ 45.3 cm <sup>2</sup> )
	row width	0.06735 m	
time settings	# stress periods	3	(I) initial setting; (II) tracer injection; (III) injection of unlabeled tap water
	1 <sup>st</sup> stress period	1 s	initial flow calculation by MODFLOW; no calculations by MT3D-MS
	2 <sup>nd</sup> stress period	86400 s	tracer injection
	3 <sup>rd</sup> stress period	390600 s	injection of unlabeled tap water (duration is less than the real experimental time to focus on the breakthrough itself)
	# output times	241	times are the same as for the PEST observations
flow model	model code	MODFLOW-2005	-
	layer type	confined	column is water-saturated all-time
	inflow boundary	2nd type (defined flow rate)	-
	inflow rate	0.3815 cm <sup>3</sup> /min	equals flow rate of peristaltic pump
	outflow boundary	1st type (defined head)	-
	outflow head	0.1 m	confined conditions
	K value	$8 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$	based on permeameter test results
	calculation mode	steady state	flow is constant

**Table S2.** Numerical model parameters – part 1 of 2.



category	properties	value	comment
transport model	model code	MT3D-MS	-
	# mobile species	4	one species per temperature level
	inflow boundary	3 <sup>rd</sup> type	linked to water inflow
	inflow concentration (tracer)	3000	equals EC (in $\mu\text{S/cm}$ ) of tracer
	initial background concentration	279 $\pm$ 5	covers the initial range of EC (in $\mu\text{S/cm}$ ) as observed in the starting period of the experiments: value is set for both the mobile and the immobile region
	inflow concentration (unlabeled water)	260	equals EC (in $\mu\text{S/cm}$ ) of unlabeled tap water
	advection scheme	TVD	third-order total variation diminishing / ULTIMATE algorithm
	sorption isotherm	# 5	dual domain without sorption
	transport solver	GCG	<u>G</u> eneralized <u>C</u> onjugate <u>G</u> radient Solver; matrix pre-conditioned with Modified Incomplete Cholesky
	transport convergence criterion	$1 \times 10^{-10}$	-
	mobile / immobile porosities	variable	indirectly calibrated by PEST as factor $\beta$ ; linked to a total porosity of 31.9% by an interposed Python script
	longitudinal dispersivity	variable	directly calibrated by PEST
	diffusion coefficients	2.9 - 6.4 $\times 10^{-10} \text{ m s}^{-2}$	pre-defined; one value per temperature level (lowest value at the lowest temperature level, etc.)
	dual domain mass transfer coefficients	variable	directly calibrated by PEST; one value per temperature level
	calculation mode	transient	concentration changes due to tracer injection (24-h pulse)

**Table S3.** Numerical model parameters – part 2 of 2.

category	properties	value	comment
general settings	PEST version	parallel version BeoPEST 14.02 (1 CPU / 4 cores)	64-Bit executable as provided on the PEST homepage ( <a href="http://www.pesthomepage.org">www.pesthomepage.org</a> ); for details, see <a href="#">Schreüder (2009)</a>
	PEST mode	estimation	-
	derivation calculation mode	'switch' mode; parabolic	allows for a high-precision derivation calculation for the later estimation runs, while saving time in the early stage; settings as suggested by <a href="#">Doherty (2018)</a>
	# observations	241 for each dataset (total: 964)	times are the same as defined for the MT3D-MS model output
	weighting of residuals	either 0.0 or 1.0	1.0, if the BTC is used as constraint for the parameter estimation, otherwise value is set to 0.0 (relevant for the independent dataset scenario); same value is assigned to all observations of a temperature level dataset
	initial values <sup>a</sup>		
	dual domain mass transfer coefficients	$10^{-6} \text{ s}^{-1}$ to $10^{-8} \text{ s}^{-1}$	typical range for sands as reported by various literature, e.g., by <a href="#">Vanderbrought et al. (1997)</a>
	beta factor	50% to 90%	typical range for sands; also based on initial parameter analysis with probability net graph (see main text)
	longitudinal dispersivity	0.03 m to 0.06 m	'good' value for the investigated length (assumption: homogeneously filled column); also based on initial parameter analysis with probability net graph (see main text)

<sup>a</sup> please note: these values are not the bounding values for the parameter space available for the PEST algorithm

**Table S4.** Settings for the PEST optimization algorithm.

parameter	$T_{\text{exp}}$	A2: DDMT, not coupled	A3: DDMT, weakly coupled	A4: DDMT, strongly coupled
$\omega$ ( $\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )	3 °C	6.5 $\pm$ 0.2	7.2 $\pm$ 0.1	4.9 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>
	10 °C = $T_{\text{ref}}$	7.9 $\pm$ 0.2	8.1 $\pm$ 0.1	6.2 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>
	20 °C	9.5 $\pm$ 0.2	9.1 $\pm$ 0.1	8.3 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>
	30 °C	11.6 $\pm$ 0.2	10.5 $\pm$ 0.1	10.7 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>
$\sigma_{\omega, \text{PEST}} (-)$ <sup>b</sup>		0.01 – 0.04	~ 0.02	0.02

<sup>a</sup> ratio between the values is pre-defined

<sup>b</sup> calculated standard deviations between the eight PEST runs

**Table S5.** Dimensional dual-domain mass transfer rates (i.e. per time unit) for the optimization approaches A2, A3 and A4, recalculated from the Damkoehler numbers listed in original Table 3 in the journal article, as well as the accompanying standard deviation of this parameters obtained in the manually realized global optimization strategy in PEST.

**References** (also listed in the journal article's reference list)

- Bakker, M., Post, V., Langevin, C.D., Hughes, J.D., White, J.T., Starn, J.J., & Fienen, M.N. (2016). Scripting MODFLOW model development using Python and FloPy. *Groundwater*, 54(5), 733-739. <https://doi.org/10.1111/gwat.12413>
- Ceazan, M.L., Thurman, E.M., & Smith, R.L. (1989). Retardation of Ammonium and Potassium Transport through a Contaminated Sand and Gravel Aquifer: The Role of Cation Exchange. *Environmental Science & Technology*, 23, 1402-1408. <https://doi.org/10.1021/es00069a012>
- Doherty, J.E., & Hunt, R.J. (2010). *Approaches to highly parameterized inversion - A guide to using PEST for groundwater-model calibration. Report No. 2010-5169*. Reston/VA, USA: U.S. Geological Survey. 70 pp.
- Epting, J., & Huggenberger, P. (2013). Unraveling the heat island effect observed in urban groundwater bodies – Definition of a potential natural state. *Journal of Hydrology*, 501, 193-204. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.08.002>
- Ferguson, G., & Woodbury, A.D. (2007). Urban heat island in the subsurface. *Geophysical Research Letters*, 34(23), L23713. <https://doi.org/10.1029/2007GL032324>
- Ferguson, G., & Woodbury, A.D. (2004). Subsurface heat flow in an urban environment. *Journal of Geophysical Research*, 109, B02402. <https://doi.org/10.1029/2003JB002715>
- Martens-Menzel, R. (2011). *Physikalische Chemie in der Analytik (Eine Einführung in die Grundlagen mit Anwendungsbeispielen)*, 2. Auflage. Wiesbaden, Germany: Vieweg+Teubner. 172 p. [in German, translation: *Physical Chemistry in Analytics (An Introduction to the Basics with Application Examples)*, 2nd edition].
- Menberg, K., Bayer, P., Zosseder, K., Rumohr, S., & Blum, P. (2013). Subsurface urban heat islands in German cities. *Science of the Total Environment*, 442, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.043>
- Nitsche, C. (1981). *Beitrag zur mathematischen Modellbildung und digitalen Simulation von Stofftransport-, Stoffaustausch-, Stoffspeicher- und Stoffumwandlungsprozessen in der Aerationzone (Doctoral dissertation)*. Dresden, Germany: Technische Universität Dresden. 128 p. [in German, translation: *Contributions to mathematical modeling and digital simulation of solute transport, mass transfer, storage and transformation processes in the aeration zone*]
- Pouloupatis, P.D., Florides, G., & Tassou, S. (2011). Measurements of ground temperatures in Cyprus for ground thermal applications. *Renewable Energy*, 36, 804-814. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.029>
- Schreüder, W.A. (2009). *Running BeoPEST*. <https://www.prinmath.com/pest/RunBeoPEST.pdf>  
Last access on 09 June 2019.
- Taniguchi, M., Shimada, J., Tanaka, T., Kayane, I., Sakura, Y., Shimano, Y., Dapaah-Siakwan, S., & Kawashima, S. (1999). Disturbances of temperature-depth profiles due to surface climate change and subsurface water flow: 1. An effect of linear increase in surface temperature caused by global warming and urbanization in the Tokyo Metropolitan Area, Japan. *Water Resources Research*, 35(5), 1507– 1517, <https://doi.org/10.1029/1999WR900009>.
- Taniguchi, M., & Uemura, T. (2005). Effects of urbanization and groundwater flow on the subsurface temperature in Osaka, Japan. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 152(4), 305-313. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2005.04.006>
- Taniguchi, M., Uemura, T., & Jago-on, K. (2007). Combined Effects of Urbanization and Global Warming on Subsurface Temperature in Four Asian Cities. *Vadose Zone Journal*, 6, 591-596. doi:10.2136/vzj2006.0094
- Vanderborght, J., Mallants, D., Vanclooster, M., & Feyen, J. (1997). Parameter uncertainty in the mobile-immobile solute transport model. *Journal of Hydrology*, 190(1-2), 75-101. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(96\)03064-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(96)03064-8)
- Wang, B. (1990). Permafrost and Groundwater Conditions, Huola River Basin, Northeast China. *Permafrost and Periglacial Processes*, 1(1), 45-52. <https://doi.org/10.1002/ppp.3430010106>
- Williams, J.R. (1970). *Ground Water in the Permafrost Regions of Alaska - Geological Survey Professional Paper 696*. Washington/D.C., USA: U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey. 90 pp.



## Anhang B / Sonstige Ergänzungen

### Erläuterung der Kernthesen (→ Seite VI)

**These I:** Im Rahmen von jeweils 1-tägigen Batchreaktorexperimenten mit direktem Kontakt zu natürlichen Sedimenten wurden natürliche Niederschlags- und Grundwässer, 1:1-Mischungen sowie Wässer mit künstlicher Isotopenmarkierung bezüglich der Stabilität ihrer isotopischen Fingerabdrücke bewertet. Die ermittelten  $\delta^2\text{H}$ -Werte vor und nach dem Experiment wiesen keine Unterschiede in messbarer Höhe auf. Bei den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten wurden einige Abweichungen gemessen, welche jedoch nur schwach ausgeprägt waren und eher normalen experimentellen Schwankungen und weniger etwaigen Reaktionen mit dem Sediment zuzurechnen sind.

**These II:** In Fortsetzung der Batchreaktor-Untersuchungen (→ These I) wurden quasi-1-dimensionale Durchströmungsversuche durchgeführt. Hierfür wurden mehrere zuvor Grundwasser-gesättigte natürliche Sedimente mit zeitlich begrenzten Impulsen von Wässern mit deutlich ausgeprägter künstlicher Isotopenmarkierung beaufschlagt. Der Transport dieses aus isotopischer Sicht synthetischen Regens wurde mittels Stabilisotopenanalytik nachverfolgt. In allen Fällen konnte ein vollwertiges Durchbruchverhalten sowohl bei  $\delta^2\text{H}$  als auch  $\delta^{18}\text{O}$  registriert werden, welches äquivalent war zu dem Verhalten klassischer Tracer wie z.B. Kaliumbromid. Diese vergleichenden Versuche wurden auch für die Transportparameter-Ermittlung genutzt.

**These III:** Unter Fortführung der Untersuchungen zur These II sowie unter Berücksichtigung der bestehenden Erkenntnisse aus These I wurde das Migrationsverhalten von verschiedenen natürlichen Niederschlagswässern untersucht, welche sich sowohl bezüglich ihres Mineralgehaltes (Salinität) als auch in ihrer Isotopensignatur unterscheiden. Mit Ausnahme einer isotopisch deutlich abgereicherten Schneeschmelze waren die initialen isotopischen Auslenkungen nur schwach ausgeprägt. Dies führte während des eigentlichen Durchbruches zu kongruenten, aber z.T. vergleichsweise „unruhigen“ Durchbruchkurven für  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  infolge der messtechnischen Limitationen. Die Extraktion von Transportparametern mittels Inversmodellierung war möglich; die Unsicherheiten der Messung projizierten sich auf die ermittelten Parameter (→ Details in These VI). Die Veränderung des EC-Wertes wurde ebenfalls aufgezeichnet (→ Details in Thesen X und XI).

**These IV:** In Analogie zu den in These III vorgestellten Experimenten wurde ein Einbohrlochversuch (Push-Drift-Pull-Versuch) mit natürlichen Niederschlagswasser auf kleiner Feld- bzw. Brunnenskala durchgeführt. Hierfür wurde ca. 1 m<sup>3</sup> Schmelzwasser des Neuschnees (→ These III) in einen porösen Grundwasserleiter injiziert, um eine lokal begrenzte isotopische Anomalie zu schaffen. Während der Extraktion wurden für  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  hochaufgelöste, nahezu kongruente Durchbruchskurven ermittelt, während der Verlauf des EC-Wertes leicht gedämpft war. Dieser kleinskalige Versuch bedurfte bereits einiger Aufwendungen: Sammlung, Schmelzen und Lagern von ca. 9 m<sup>3</sup> Neuschnee sowie der Transport an den Einsatzort. Weitere Versuche (→ These V) und Modellsimulationen (→ These XV) weisen darauf hin, dass sich die notwendigen Wassermengen bei größeren Erkundungsvorhaben im Bereich des logistisch nur noch bedingt Realisierbaren bewegen.

**These V:** Neben dem eigentlichen Versuch mit Niederschlagswasser (→ These IV) wurden zwei Feldskala-Markierungsversuche mit künstlicher Isotopenmarkierung durchgeführt. Diese Versuche erfolgten mit Zugabe von hochangereichertem Deuteriumoxid. Hierzu wurden jeweils deutlich unterschiedliche Intensitäten der isotopischen Auslenkung realisiert, um die relevante Bandbreite isotopischer SNRs abzubilden. Der 1. Versuch (mit initialen SNR des Tracers von ca. 700), führte zu einer klar ausgeprägten und sehr hochaufgelösten Durchbruchskurve. Der 2. Versuch mit einem fast zwei Größenordnungen geringeren SNR des Tracers konnte hingegen nur sehr bedingt ausgewertet werden – infolge der Verdünnung mit zufließendem Grundwasser wiesen die Proben nur noch ein SNR von weniger als 2 auf (während der Extraktion).

**These VI:** Unter Anwendung eines vereinfachten Monte-Carlo-Ansatzes und der Advektions-Dispersions-Gleichung wurde untersucht, inwiefern sich Unsicherheiten während der Messung auf die Bandbreite der invers ermittelten Parameter auswirken. Hierzu wurde die realen Präzisionswerte der Stabilisotopenanalytik eines exemplarisch ausgewählten Datensatzes auf fiktive Werte verbessert bzw. verschlechtert und mit simulierten Durchbruchskurven verglichen, um somit Parameterbandbreiten in Abhängigkeit des SNRs zu erhalten. Allgemein lässt sich festhalten, dass die Unsicherheiten in der Bestimmung der Transportparameter mit abnehmenden SNR zwischen Niederschlagswasser und Hintergrund zunehmen; insbesondere der Wert des hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten unterliegt erheblichen Schwankungen.

**These VII:** Unter Einbeziehung der Erkenntnisse der Thesen III bis V sowie der Analyse aus These VI wird als Quasi-Faustformel festgehalten, dass während des eigentlichen Durchbruches ein isotopisches SNR von mindestens 10 eingehalten werden sollte. Diese Mindestanforderung ist dann auf das zu untersuchende Wasservolumen (z.B. Porenvolumen einer Laborsäule; von Tracerversuch direkt erfasster Bereich eines Grundwasserleiters) zu übertragen. Eine aus der Literatur bekannte Formel zur Abschätzung der Eingabemassen künstlicher Markierungsstoffe wurde in dieser Arbeit entsprechend abgewandelt, um die Abhängigkeiten zu verdeutlichen. Alternativ können numerische Modelle zur

Abschätzung der Wassermassen eingesetzt werden. Exemplarische Szenario-Rechnungen (siehe auch These XV) zeigen hierbei einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen der Versuchsmethodik, der angestrebten isotopischen Auslenkung und der notwendigen Wassermasse.

**These VIII:** In Abhängigkeit der örtlichen hydrogeologischen Gegebenheiten (z.B. ungespannter oder gespannter Grundwasserleiter) ist die Isotopensignatur des Grundwassers nicht konstant, sondern unterliegt einem gewissen Schwankungsbereich aufgrund des Zustromes von Niederschlagswasser. Die exemplarische Auswertung von verfügbaren GNIP- und DWD-Datensätzen auf dem Gebiet der Bundesrepublik weisen auf eine deutliche Abhängigkeit sowohl der Mittel- und Medianwerte als auch der abgedeckten Spannbreiten von der Jahreszeit sowie der Lage des Standortes hin. In Abhängigkeit von den Eigenschaften der Überdeckung können diese Variationen den Grundwasserleiter erreichen und sind bei einer Verwendung von Niederschlagswässern als Tracer zu berücksichtigen, weil sich ggfs. ein dynamisches 3-Komponentensystem ergibt (→ These IX).

**These IX:** Wie in These VIII bereits angedeutet, müssen ggfs. natürliche Variationen berücksichtigt werden, je nach gegebenen Bedingungen eines Versuches. Dann sind  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten für die Mischungsberechnung notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein kontrollierter Laborskala-Versuch mit dynamischen Randbedingungen durchgeführt, um ein zeitlich variables 3-Komponenten-2-Isotopen-System zu simulieren. Hierfür wurde zunächst ein bezüglich  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  fluktuierendes Hintergrund-Isotopensignal erzeugt; dem folgte eine zeitlich begrenzte Eingabe eines dritten Signals. Nach Durchströmung eines inerten, porösen Mediums wurden die Verhältnisse  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  im Abstrom gemessen und die Mischungsanteile mittels Gauß-Elimination bestimmt. Im Vergleich zu Referenztracern zeigt sich, dass eine Unterscheidung der jeweiligen Wasserfraktionen auch dynamisch möglich ist – die Unsicherheiten steigen jedoch deutlich an.

**These X:** Niederschlagswässer weisen aufgrund ihrer Herkunft sehr geringe Salinitätswerte auf – die elektrische Leitfähigkeit erreicht nur selten Werte über  $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$  – und sind gegenüber typischen Grundwässern chemisch untersättigt. Die Migration des Niederschlagswassers im natürlichen Sediment verschiebt somit das chemische Gleichgewicht. Zur Untersuchung dieser Störung wurden sowohl 1-tägige Batchreaktorexperimente mit Sedimentkontakt und mit Zugabe variabel mineralisierter Wässer durchgeführt (analog zu These I) als auch EC-basierte Durchbruchkurven aus Labor- und aus Feldskala-Tracerversuchen mit natürlichen Niederschlagswässern (→ Thesen III bzw. IV) ausgewertet. Bei allen Versuchen zeigten sich erhebliche Variationen des EC-Wertes – unter anderem in Form z.T. deutlich höherer Salinitätswerte während des Tracerdurchbruches als unter rein konservativen Bedingungen zu erwarten wäre. Die Versuchsergebnisse sowie eine begleitende numerische Studie (→ These XI) weisen darauf hin, dass mehrere Umwandlungsprozesse zu einem Ausgleich des chemischen Ungleichgewichtes beitragen. Die Modifikation des EC-Wertes bildet die gemeinsame Wirkung dieser Prozesse ab – ent-

sprechend ist dieser Parameter eine instabile Größe.

**These XI:** Die beobachteten EC-Wert-Modifikationen ( $\rightarrow$  Thesen III und X) wurden mithilfe des hydrogeochemischen Simulationsprogramm PhreeqC numerisch abgebildet. Hierzu wurde eine virtuelle Laborsäule (1-D) zunächst ins chemische Gleichgewicht zu einem Grundwasser mit typischen Eigenschaften (angelehnt an einen realen Standort in Pirna, Sachsen) gebracht. Während des Durchbruches eines kurzzeitig zugeführten Niederschlagswassers deutlich geringerer Ionenstärke erfolgte die Berechnung des virtuellen EC-Wertes und der Vergleich zu einem nicht-reaktiven Tracer; es zeigte sich ein äquivalentes Verhalten zu den Laborergebnissen. Ausgewählte Reaktionsparameter (z.B. Ionenaustauscher-Kapazität) wurden systematisch variiert; konservative Transportparameter (Datenbasis sind Versuche aus These II) blieben konstant – mit Ausnahme des Massentransferkoeffizienten (Doppelporosität). Es zeigte sich ein nicht-linearer, z.T. sprunghafter Zusammenhang zwischen der EC-Wert-Modifikation und der Intensität der wirkenden Prozesse. Allgemein tragen Mineralreaktionen zur EC-Wert-Modifikation bei; dies wird nochmals verändert durch Ionenaustausch und Massentransferprozesse. Bezüglich Letzteren ist insbesondere festzuhalten, dass geringere Austauschraten zu einer Verzögerung der Reaktionen und somit zu einer Abschwächung der EC-Peak-Wert-Modifikation führen.

**These XII:** In Ergänzung der Thesen X und XI ist festzuhalten, dass die Modifikation des EC-Wertes umso stärker ausgeprägt ist, je deutlicher sich die aufeinandertreffenden Wässer unterscheiden. In der Parameterstudie wurden u.a. pH-Wert und Ionenstärke der Wässer sowie die Ionenaustauscher-Kapazität und Mineralphasen-Verfügbarkeit der Sedimente variiert. Es zeigt sich, dass bereits bei vergleichsweise kleinen pH-Wert-Unterschieden ( $\Delta\text{pH}$  im Bereich von  $\sim 0.5$ ) und bei einer Mindestmenge an chemisch verfügbaren Mineralphasen ( $\sim 0.2$  mmol/L) signifikante Modifikationen auftreten (ca. 10% Informationsverlust bezogen auf den Maximalwert des normierten Tracerdurchbruches). Mit zunehmenden pH-Wert-Unterschieden wird der EC-Peak-Wert weiter erhöht; die Salinität des Tracerwassers nimmt somit während der Migration zu. Es besteht jedoch eine Art Grenzwert bezüglich der Mineralphasenkonzentration; ab einem bestimmten Level steigt der Informationsverlust nicht weiter an. Allgemein gilt, dass die Modifikation des EC-Wertes mit steigender Ionenaustauscher-Kapazität zunimmt, jedoch ebenfalls begrenzt durch einen Maximalwert und in Abhängigkeit der Intensität des Massentransfers zwischen mobilem und immobilem Porenraumbereich.

**These XIII:** Die stabilen Isotope des Wassermoleküls unterliegen keinen Änderungen in signifikanter Größenordnung infolge chemischer Prozesse ( $\rightarrow$  Thesen I bis IV). Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Wirkung rein physikalisch bedingter Prozesse, wie z.B. des diffusiven Massentransfers in doppelporösen Medien, ebenfalls ignoriert werden kann. Insbesondere deren Variabilität in Abhängigkeit der Experimentalbedingungen ist eine mögliche Quelle für Unsicherheiten bei der Versuchsauswertung. Zur genaueren Beleuchtung dieses Aspektes wurden Durchströmungsexperimente mit Kaliumbromid- und Deu-



teriumoxid-Zugabe unter sehr klar definierten Randbedingungen durchgeführt (analog des Vorgehens in These II). Als variable Größe wurde die Versuchstemperatur gewählt – diese wurde zwischen 3 °C und 30 °C variiert. Zum einen zeigte sich eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Massentransferkoeffizienten: Je höher die Versuchstemperatur, desto größer der Koeffizient. Sehr deutlich ausgeprägt ist die Variabilität beim erfassten EC-Wert; etwas weniger deutlich bei  $\delta^2\text{H}$  und bei der Konzentration des Bromid-Anions. Zum anderen zeigen sich, wenn auch nur schwach ausgeprägte, Unterschiede zwischen den Tracerspezies selbst. Bezüglich des EC-Wertes ist u.a. die Temperaturabhängigkeit des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes hervorzuheben.

#### Erläuterung der ergänzenden Thesen (→ Seite VI)

**These XIV:** Die Nachverfolgung von Niederschlagswässern mittels Stabilisotopenanalytik bietet zwei konservativ transportierte Tracer-Komponenten mit nahezu kongruenten Durchbruchkurven (→ Thesen III und IV):  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ . Insofern ein System mit zwei Mischungskomponenten vorliegt, besteht die Möglichkeit der gegenseitigen Validierung der Messergebnisse durch separate Berechnung der Anteile (für jedes Isotopensystem einzeln). Führen messtechnisch bedingte Fehler z.B. zu einer Verzerrung oder Verschiebung einer der Komponenten, so kann dies anhand Abweichungen zwischen den Isotopensystemen erkannt werden. Dies kann auch grafisch mittels eines  $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramms erfolgen: Im Falle eines ungestörten Markierungsversuches sollten die Proben direkt auf der Verbindungsgeraden zwischen Hintergrund- und Tracer-Signatur liegen. Signifikante Abweichungen (größer als die Wiederholgenauigkeit des Messsystems) können auf den Fremdwasser-Zustrom (→ These IX) oder Messfehler hinweisen.

**These XV:** Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt drei Versuche auf kleiner Feldskala durchgeführt (→ Thesen IV und V). Diese erfolgten alle in Form sogenannter Push-Drift-Pull-Versuche, einer speziellen Untergruppe der Einbohrlochmethoden, charakterisiert durch einen Wechsel von divergentem (Push), freiem (Drift) und konvergentem (Pull) Fließfeld. Die Wahl dieser Methode war zum einen den Gegebenheiten an den Feldstandorten (Messstellen-Verfügbarkeit; Diebstahlgefahr) geschuldet, aber lag auch in der Notwendigkeit einer unkomplizierten Versuchsumgebung begründet. Die zwischengeschaltete kurze Driftphase ist dabei mit einem Batchreaktorexperiment vergleichbar; dieses recht einfache System eignet sich gut für die Bewertung etwaiger Reaktionen. Bei den Experimenten konnten hohe bis sehr hohe Wiederfindungsraten im Bereich von über 50% erreicht werden. Zum Einsatz kamen Deuteriumoxid, Uranin und natürliche Schneeschmelze. Notwendige Markierungsmittelmengen bzw. Wasservolumina waren gering.

**These XVI:** Zur Bewertung alternativer, insbesondere auf mehreren Brunnen basierender, Verfahren wurden Modellsimulationen (Strömung und Stofftransport) u.a. zu Zweibrunnentests und einfachen Injektionsversuchen (mit nachgeschalteter Driftphase unter natürlichem Gradienten) durchgeführt, jeweils im Vergleich zum Versuchsszenario

„Push-Drift-Pull“. Die Mehrbrunnenverfahren weiten die vom Tracer erfasste Untergrundpassage deutlich aus und eignen sich entsprechend besser zur Bewertung von Phänomenen auf größerer Skala. Diese Methoden benötigen infolge des Verdünnungseffektes mit zuströmendem Grundwasser aber höhere Markierungsmittelmengen - im Fall der Niederschlagswässer also erhöhte Wasservolumina. Dies schränkt die Anwendbarkeit als reine Erkundungsmethode entsprechend ein (→ siehe auch These IV). Großes Potential wird jedoch auf dem Gebiet der künstlichen Grundwasseranreicherung gesehen.

### Peer-Review-Veröffentlichungen als Co-Autor mit Nennung in dieser Arbeit

In der nachfolgenden Auflistung sind Co-Autor-Publikationen angegeben, welche im Text zitiert und im Literaturverzeichnis gelistet wurden. Die Reihenfolge erfolgt ohne inhaltliche Wertung, sondern chronologisch (Veröffentlichungsdatum).

#### „EXPERIMENTAL RECHARGE BY SMALL-DIAMETER WELLS: THE PIRNA, SAXONY, CASE STUDY.“

Autoren:	Falk Händel, <b>Martin Binder</b> , Michael Dietze, Rudolf Liedl, Peter Dietrich		
Journal:	Environmental Earth Sciences	Artikeltyp:	Spezial-Issue - NovCare 2016
Annahme:	Mai 2016	Erstveröffentlichung:	Mai 2016
Band (Heft):	75	Seiten:	Artikel 930
Lizenztyp:	Subskription nötig	DOI:	10.1007/s12665-016-5701-7

#### “A STRAIGHTFORWARD RANDOM WALK MODEL FOR FAST PUSH-PULL TRACER TEST EVALUATION”

Autoren:	Stephan Klotzsch, <b>Martin Binder</b> , Falk Händel		
Journal:	Groundwater	Artikeltyp:	technische Notiz / Mitteilung
Annahme:	Mai 2016	Erstveröffentlichung:	Juni 2016
Band (Heft):	55(1)	Seiten:	129 bis 135
Lizenztyp:	Subskription nötig	DOI:	10.1111/gwat.12438

#### “ABSCHÄTZUNG DES EINFLUSSES VON PARAMETERUNSICHERHEITEN BEI DER PLANUNG UND AUSWERTUNG VON TRACERTESTS UNTER VERWENDUNG VON ENSEMBLEPROGNOSEN”

Autoren:	Stephan Klotzsch, <b>Martin Binder</b> & Falk Händel		
Journal:	Grundwasser	Artikeltyp:	technische Notiz / Mitteilung
Annahme:	März 2017	Erstveröffentlichung:	April 2017
Band (Heft):	22(2)	Seiten:	135 bis 142
Lizenztyp:	Subskription nötig	DOI:	10.1007/s00767-017-0357-0

#### “COLLECTED RAIN WATER AS COST-EFFICIENT SOURCE FOR AQUIFER TRACER TESTING”

Autoren:	Felix Tritschler, <b>Martin Binder</b> , Falk Händel, Diana Burghardt, Peter Dietrich, Rudolf Liedl		
Journal:	Groundwater	Artikeltyp:	technische Notiz / Mitteilung
Annahme:	April 2019	Erstveröffentlichung:	April 2019
Band:	58	Seiten:	125 bis 131
Lizenztyp:	Subskription nötig	DOI:	10.1111/gwat.12898

### Zu Kapitel 2 – Theorie zum Stofftransport im porösen Medium

In Ergänzung zu den Ausführungen auf Seite 2-3 und 2-4 sei im Folgenden die Berechnung des hydrodynamischen Dispersionstensors  $\mathbf{D}$  ausführlicher dargelegt (entnommen aus [ZHENG & WANG 1999](#), dort basierend auf [BURNETT & FRIND 1997](#)). Dieser ergibt sich im hydraulisch isotropen 3-D-System additiv aus der mechanischen Dispersion ( $\mathbf{D}_{mech}$ ) und der Porendiffusion ( $\mathbf{D}_p$ ) gemäß Gleichung B2-1, d.h.

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_{mech} + \mathbf{D}_p = \begin{pmatrix} D_{x_1x_1} & D_{x_1x_2} & D_{x_1x_3} \\ D_{x_2x_1} & D_{x_2x_2} & D_{x_2x_3} \\ D_{x_3x_1} & D_{x_3x_2} & D_{x_3x_3} \end{pmatrix} \quad (\text{B2-1})$$

Die zugehörigen Matrix-Elemente  $D_{x_1x_1}$  bis  $D_{x_3x_3}$  werden, bei Berücksichtigung sowohl horizontaler wie vertikaler Anteile der transversalen Dispersion, wie folgt (Gleichungen B2-2 bis B2-7) berechnet:

$$D_{x_1x_1} = \alpha_L \times \frac{v_{a,x_1}^2}{|\vec{v}_a|} + \alpha_{TH} \times \frac{v_{a,x_2}^2}{|\vec{v}_a|} + \alpha_{TV} \times \frac{v_{a,x_3}^2}{|\vec{v}_a|} + D_p \quad (\text{B2-2})$$

$$D_{x_2x_2} = \alpha_{TH} \times \frac{v_{a,x_1}^2}{|\vec{v}_a|} + \alpha_L \times \frac{v_{a,x_2}^2}{|\vec{v}_a|} + \alpha_{TV} \times \frac{v_{a,x_3}^2}{|\vec{v}_a|} + D_p \quad (\text{B2-3})$$

$$D_{x_3x_3} = \alpha_{TV} \times \frac{v_{a,x_1}^2}{|\vec{v}_a|} + \alpha_{TV} \times \frac{v_{a,x_2}^2}{|\vec{v}_a|} + \alpha_L \times \frac{v_{a,x_3}^2}{|\vec{v}_a|} + D_p \quad (\text{B2-4})$$

$$D_{x_1x_2} = D_{x_2x_1} = (\alpha_L - \alpha_{TH}) \times \frac{v_{a,x_1} \times v_{a,x_2}}{|\vec{v}_a|} + D_p \quad (\text{B2-5})$$

$$D_{x_1x_3} = D_{x_3x_1} = (\alpha_L - \alpha_{TV}) \times \frac{v_{a,x_1} \times v_{a,x_3}}{|\vec{v}_a|} + D_p \quad (\text{B2-6})$$

$$D_{x_2x_3} = D_{x_3x_2} = (\alpha_L - \alpha_{TV}) \times \frac{v_{a,x_2} \times v_{a,x_3}}{|\vec{v}_a|} + D_p \quad (\text{B2-7})$$

Der Betrag des Vektors der Abstandsgeschwindigkeit ergibt sich aus:

$$|\vec{v}_a| = \sqrt{v_{a,x_1}^2 + v_{a,x_2}^2 + v_{a,x_3}^2} \quad (\text{B2-8})$$

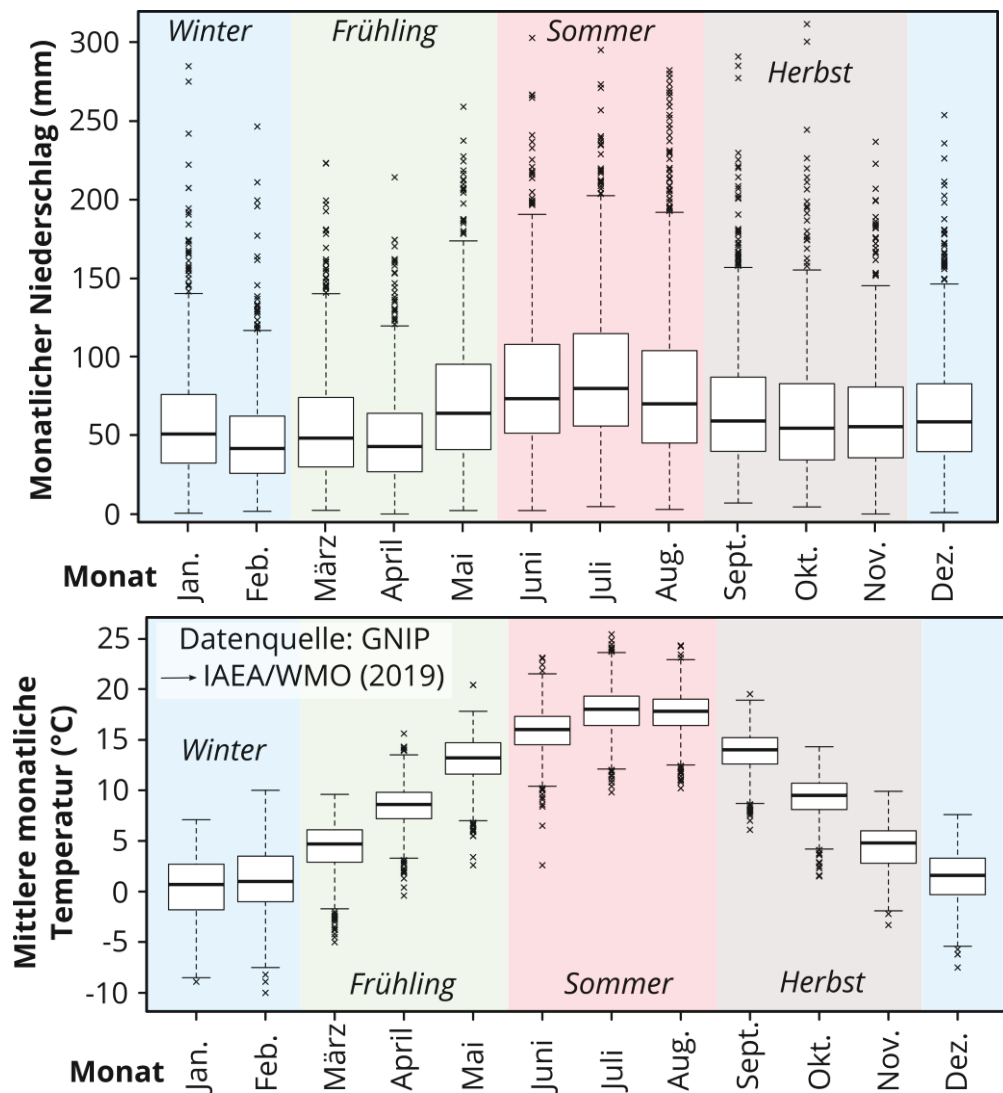
(Anmerkung: Obige Formeln unter Verwendung der Symbolik des Haupttextes.)

## Zu Kapitel 5 – Datenrecherche

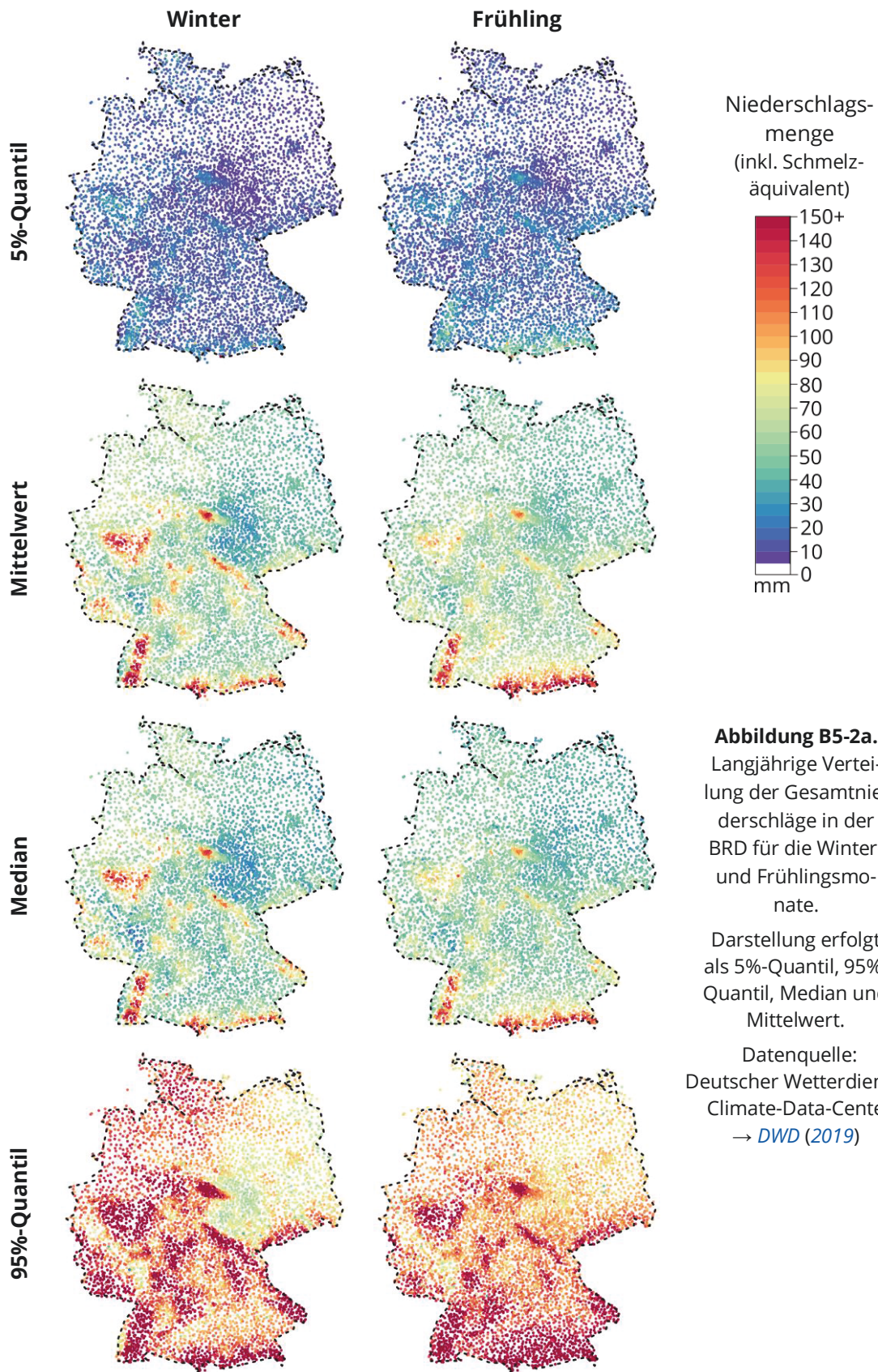
**Tabelle B5-1.** Informationen zu den GNIP-Stationen, die für die statistische Auswertung im 5. Kapitel genutzt wurden. Gelistet in alphabetischer Reihenfolge. Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).

Stationsname	WMO-Codierung	Koordinaten		Höhe (m über N.N.)	Daten von ...	Daten bis ...	# Daten- sätze
Arkona	DE 1009100	54,68° N	13,43° E	42	1997	2008	134
Artern	DE 1046000	51,37° N	11,29° E	164	1997	2013	199
Bad Salzuflen	DE 1032500	52,10° N	8,75° E	135	1978	2011	408
Berlin	DE 1038400	52,47° N	13,40° E	48	1978	2012	419
Braunschweig	DE 1034800	52,29° N	10,45° E	81	1978	2012	420
Cuxhaven	DE 1013100	53,87° N	8,71° E	5	1978	2012	420
Dresden	DE 1048800	51,05° N	13,73° E	113	1997	2001	44
Emmerich	DE 1040600	51,83° N	6,25° E	43	1978	2012	413
Erlangen	DE 1076301	49,60° N	11,01° E	270	2010	2017	79
Fehmarn	DE 1005500	54,53° N	11,06° E	3	1997	2013	198
Feldberg im Schwarzwald	DE 1090800	47,87° N	8,00° E	1490	1981	1985	50
Garmisch-Parten- kirchen	DE 1096300	47,48° N	11,06° E	719	1978	2013	431
Görlitz	DE 1049900	51,16° N	14,95° E	238	1997	2013	197
Greifswald	DE 1018400	54,09° N	13,41° E	2	2002	2013	132
Hof-Hohensaas	DE 1068500	50,31° N	11,88° E	565	1983	2013	372
Hohenpeissen- berg	DE 1096200	47,80° N	11,01° E	977	1974	2008	402
Kahler Asten	DE 1042700	51,18° N	8,49° E	839	1997	2013	196
Karlsruhe	DE 1072700	49,04° N	8,37° E	112	1981	2013	396
Koblenz	DE 1051500	50,34° N	7,60° E	85	1981	2013	393
Konstanz	DE 1092900	47,68° N	9,19° E	443	1978	2013	432
Leipzig	DE 1046900	51,35° N	12,43° E	125	1986	2013	316
Neubrandenburg	DE 1028000	53,55° N	13,19° E	81	1997	2002	61
Neuherberg	DE 1086801	48,22° N	11,59° E	489	1988	2001	168
Norderney	DE 1011300	53,71° N	7,15° E	11	1997	2009	151
Passau- Fürstenzell	DE 1089300	48,55° N	13,35° E	476	1997	2013	198
Regensburg	DE 1077600	49,04° N	12,10° E	365	1978	2013	431
Schlewsig	DE 1003500	54,53° N	9,55° E	43	1997	2013	199
Seehausen	DE 1026100	52,89° N	11,73° E	21	1997	2013	199
Stuttgart	DE 1073900	48,83° N	9,20° E	314	1961	2013	537
Trier	DE 1060900	49,75° N	6,66° E	265	1978	2013	431
Wasserkuppe Rhön	DE 1054400	50,50° N	9,94° E	921	1978	2013	432
Weil am Rhein	DE 1090801	47,60° N	7,59° E	249	1988	2013	370
Würzburg	DE 1065500	49,77° N	9,96° E	268	1978	2013	432
Zinnwald	DE 1058200	50,73° N	13,75° E	877	2001	2014	156
Zittau	DE 1049901	50,90° N	14,80° E	240	2012	2016	49





**Abbildung B5-1.** Jahresgang der monatlichen Niederschlagsmengen (obere Grafik) sowie der mittleren Lufttemperaturen (untere Grafik). Boxplot-Darstellung basierend auf Beobachtungsdaten von 35 GNIP-Stationen (→ Tabelle B5-1). Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).



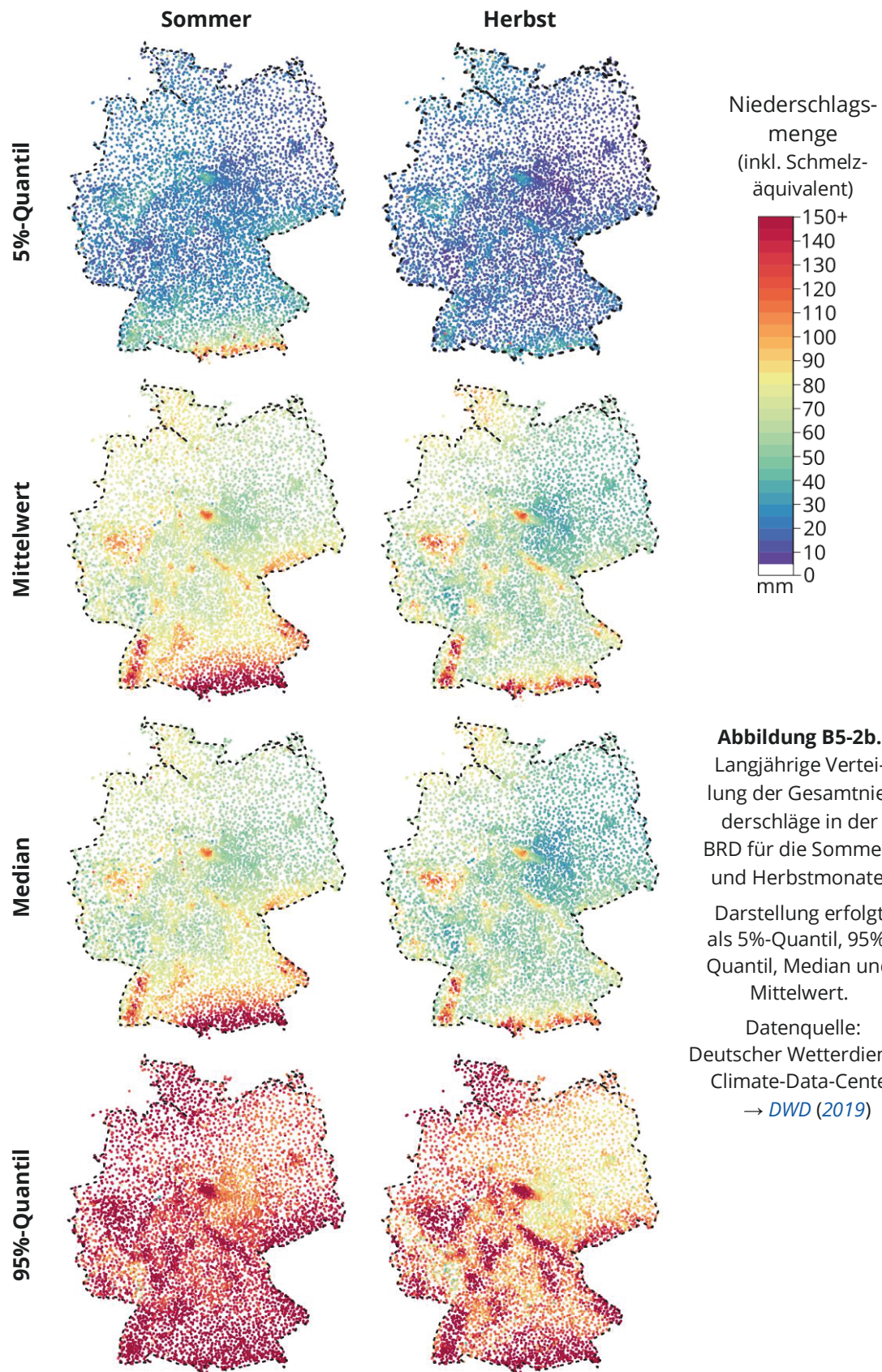
**Abbildung B5-2a.**

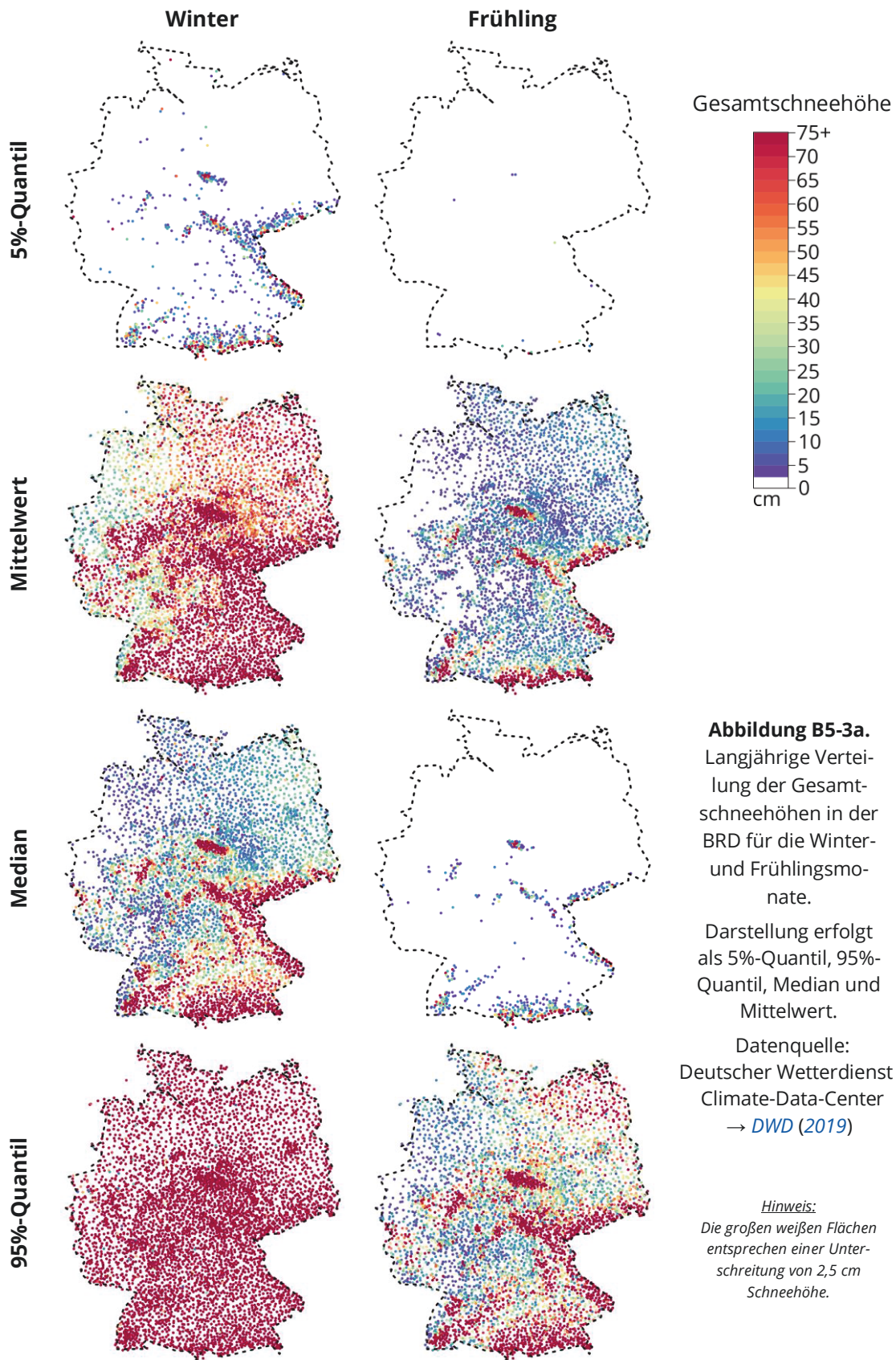
Langjährige Verteilung der Gesamtniederschläge in der BRD für die Winter- und Frühlingsmonate.

Darstellung erfolgt als 5%-Quantil, 95%-Quantil, Median und Mittelwert.

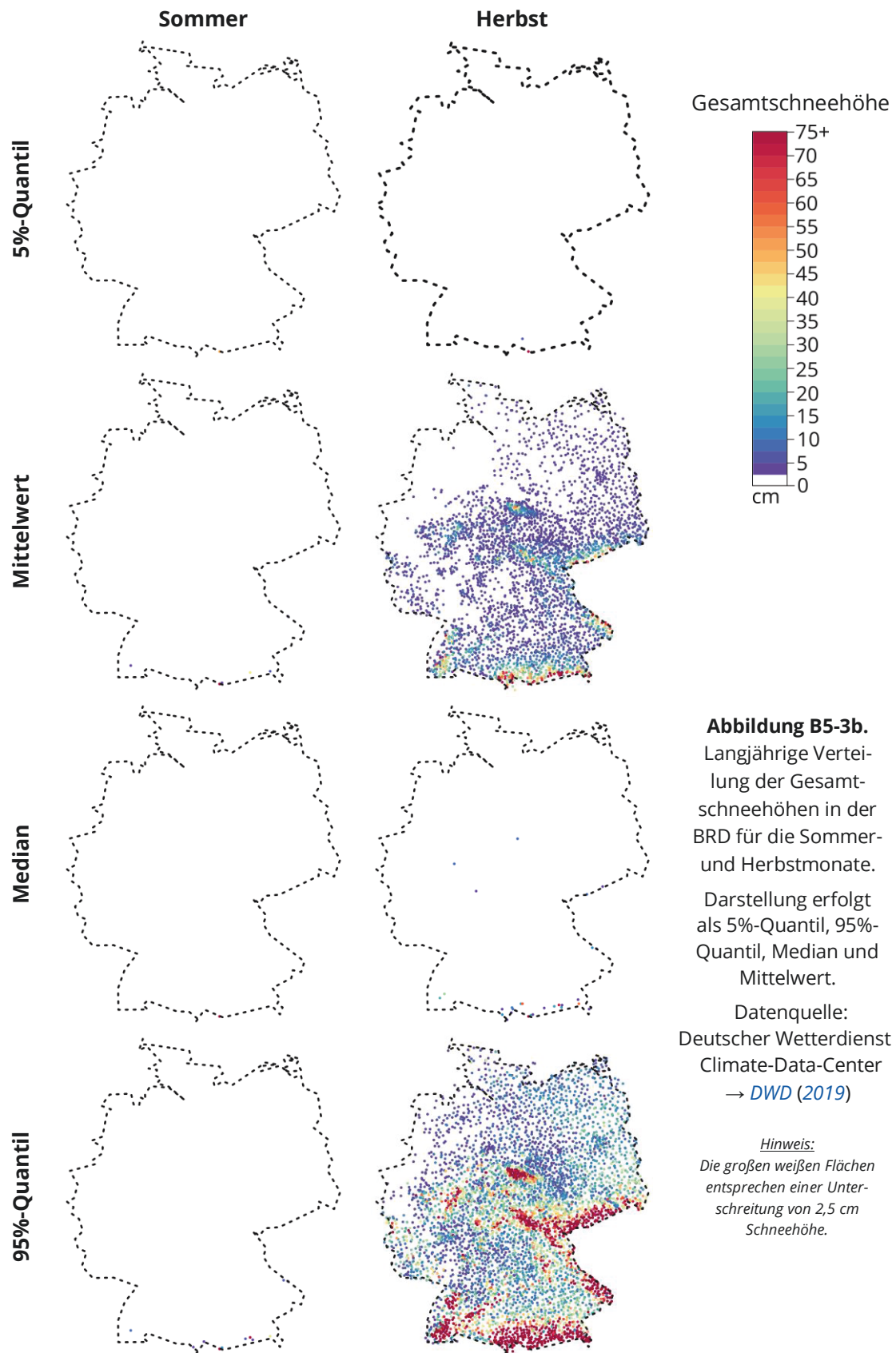
Datenquelle:  
Deutscher Wetterdienst /  
Climate-Data-Center  
→ [DWD \(2019\)](#)

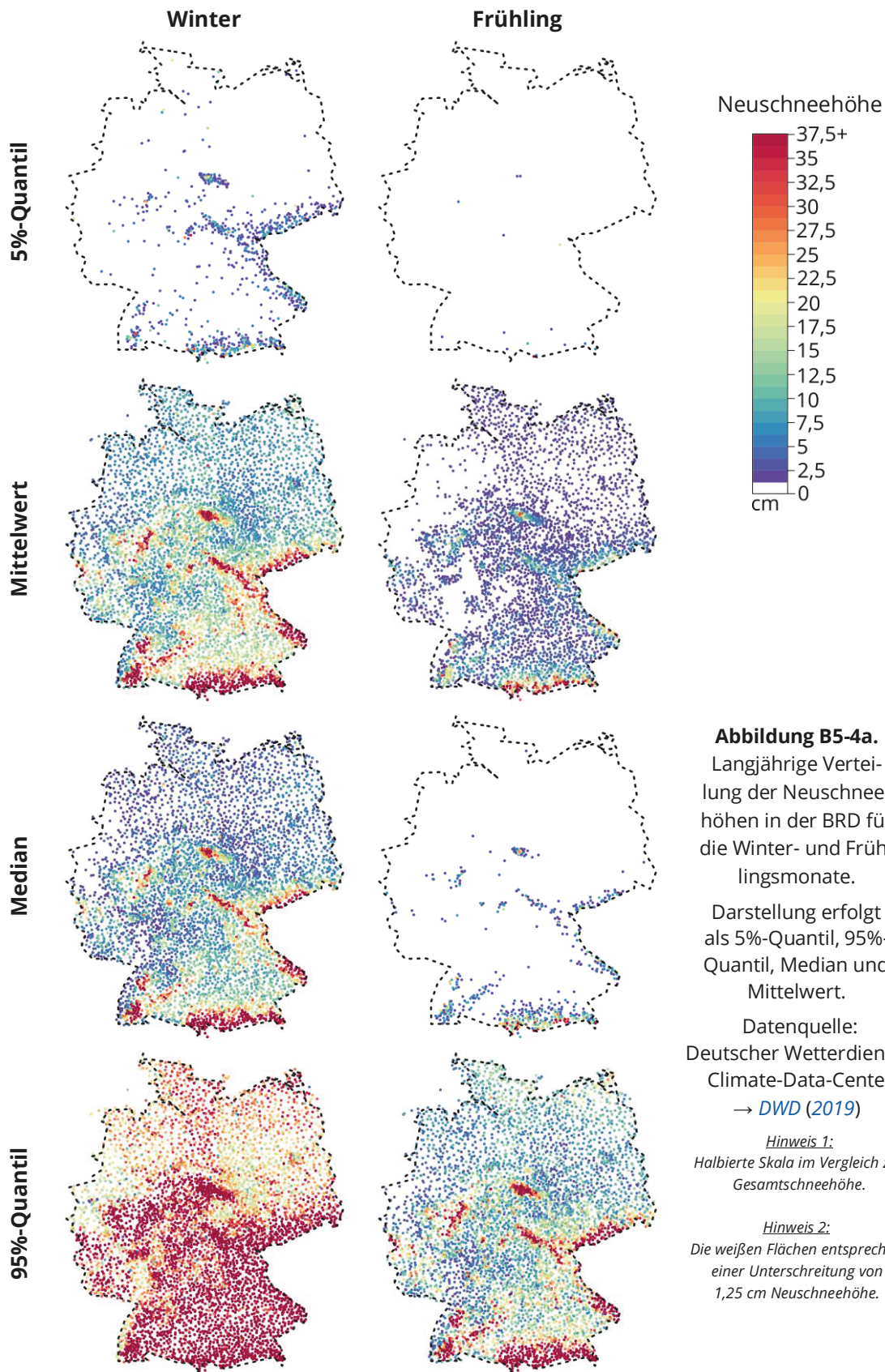


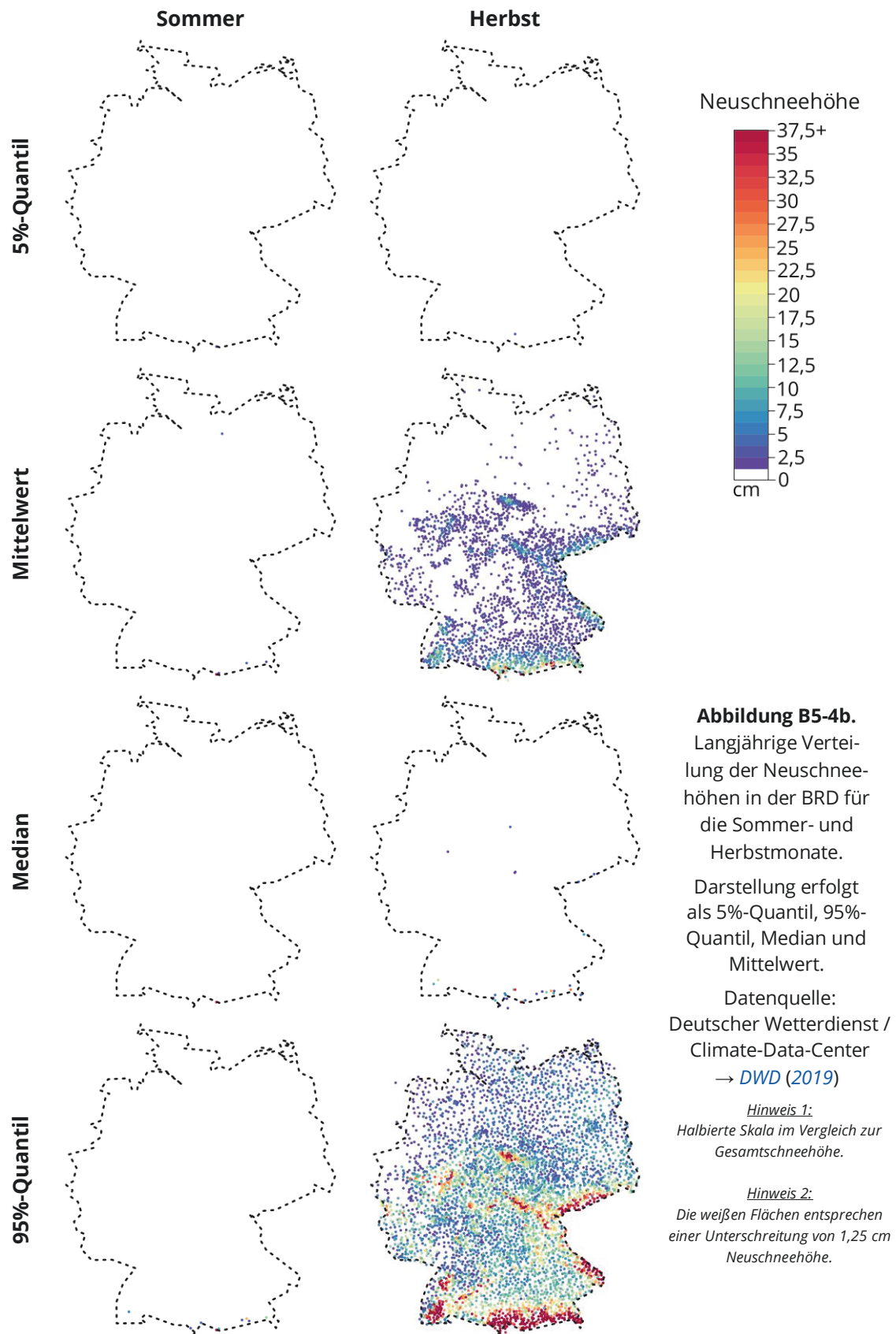


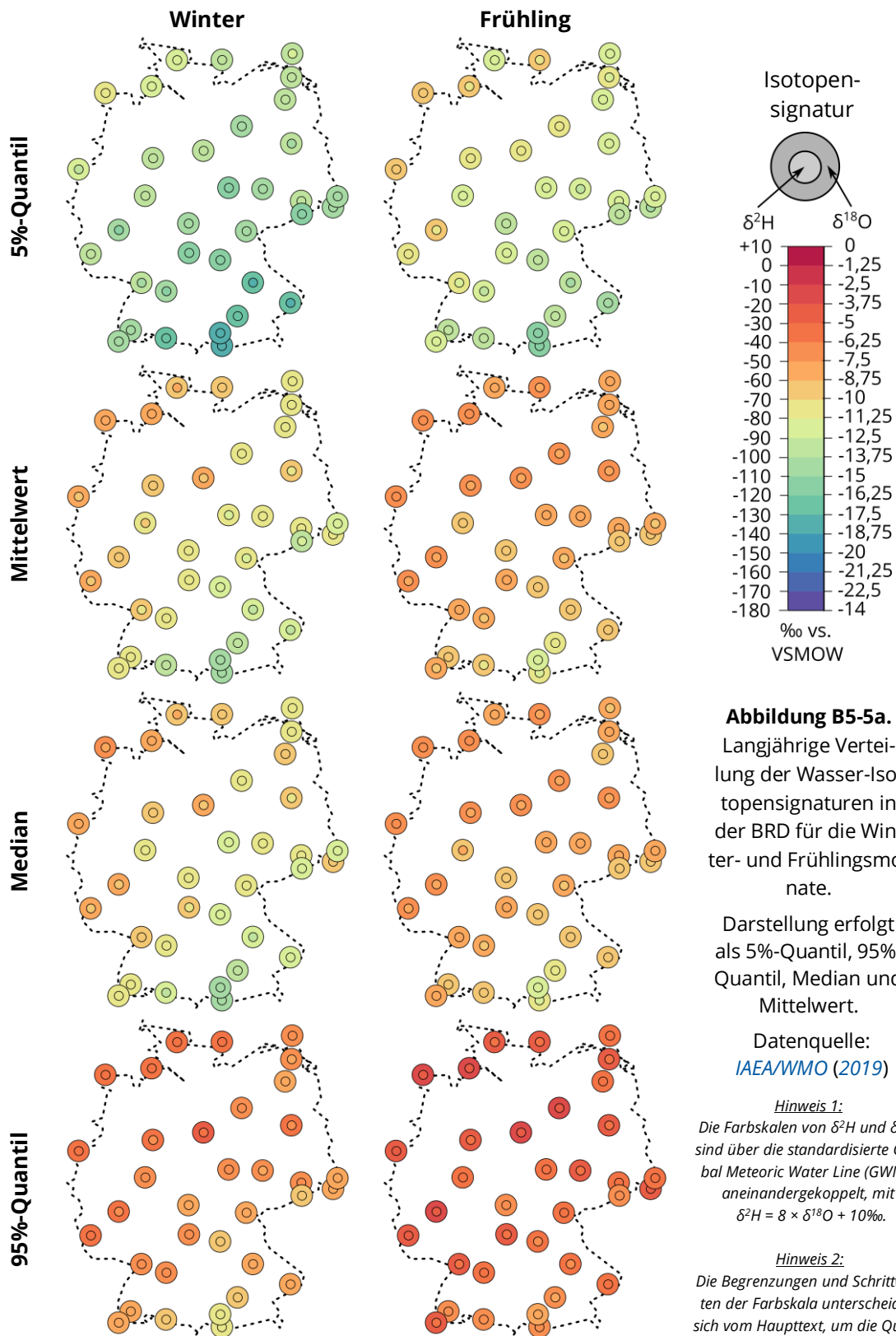




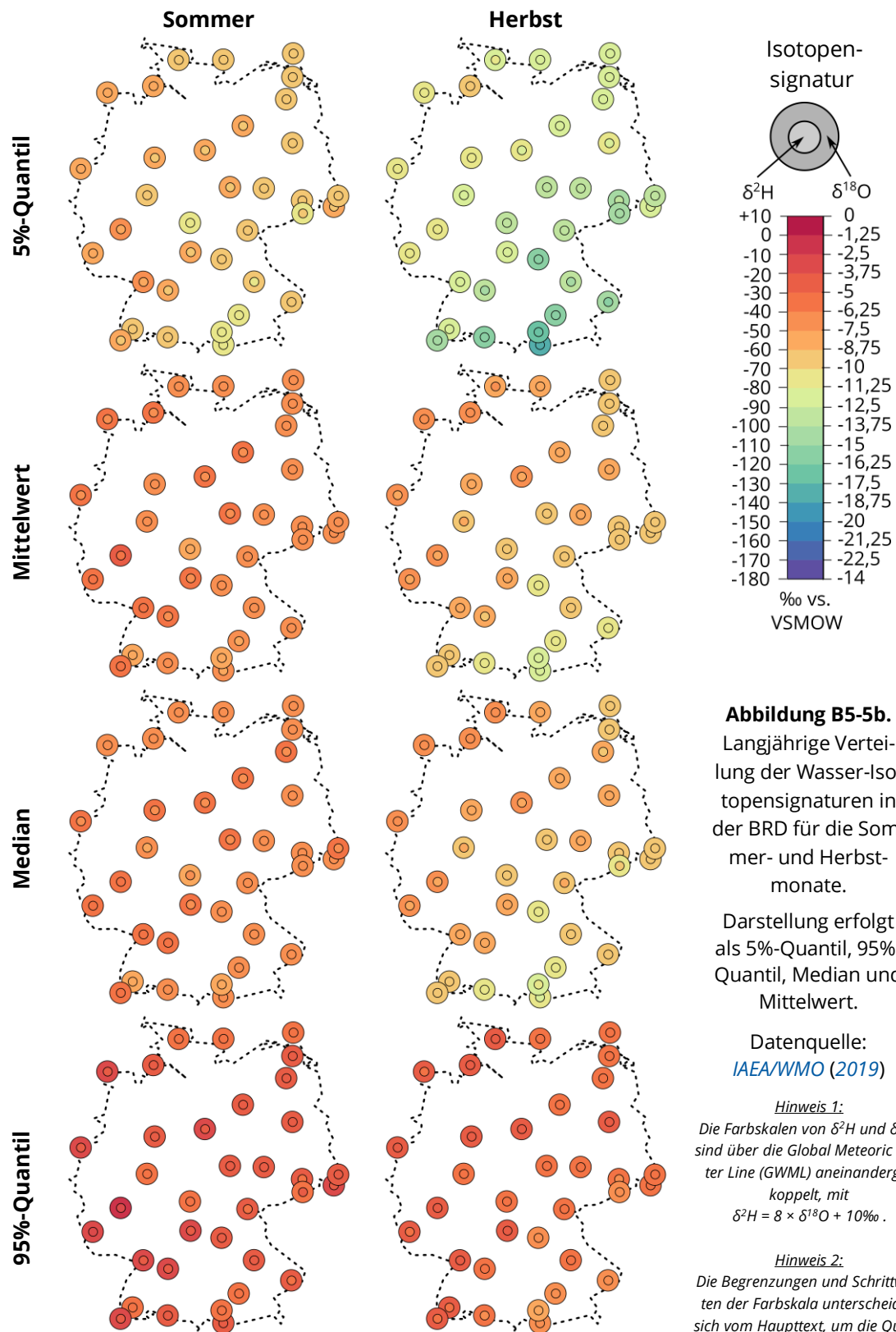


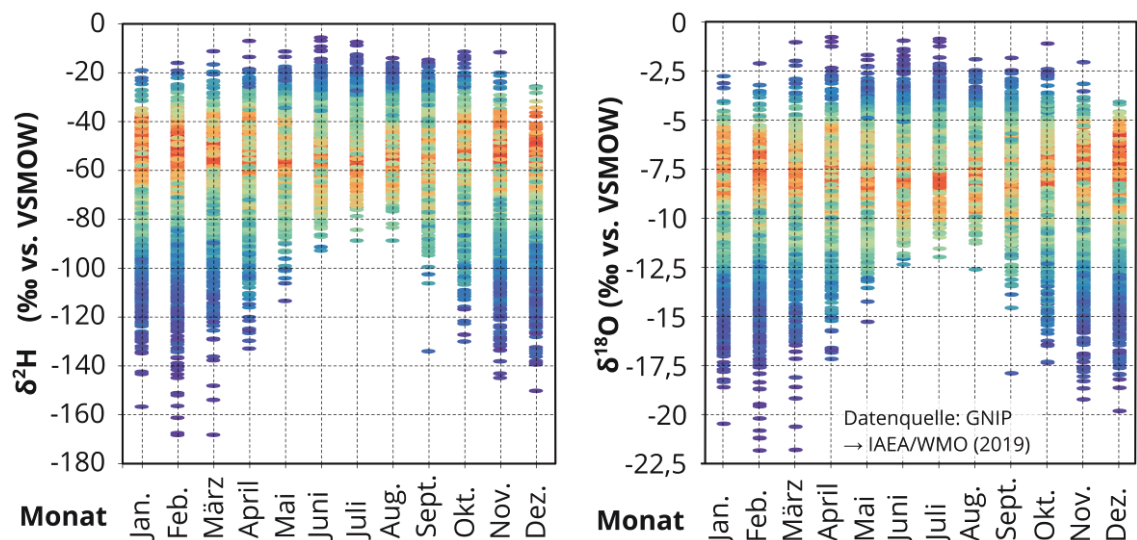




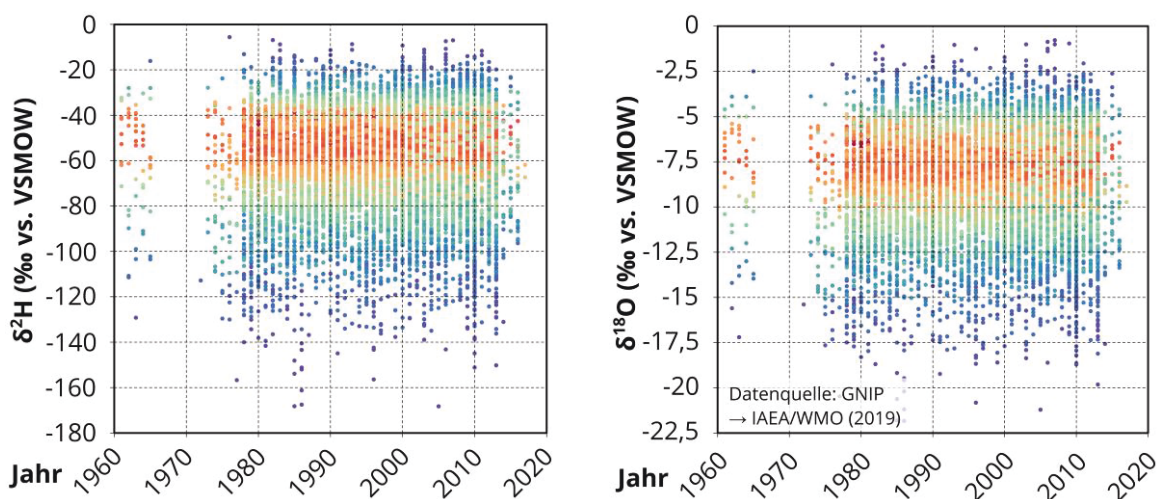






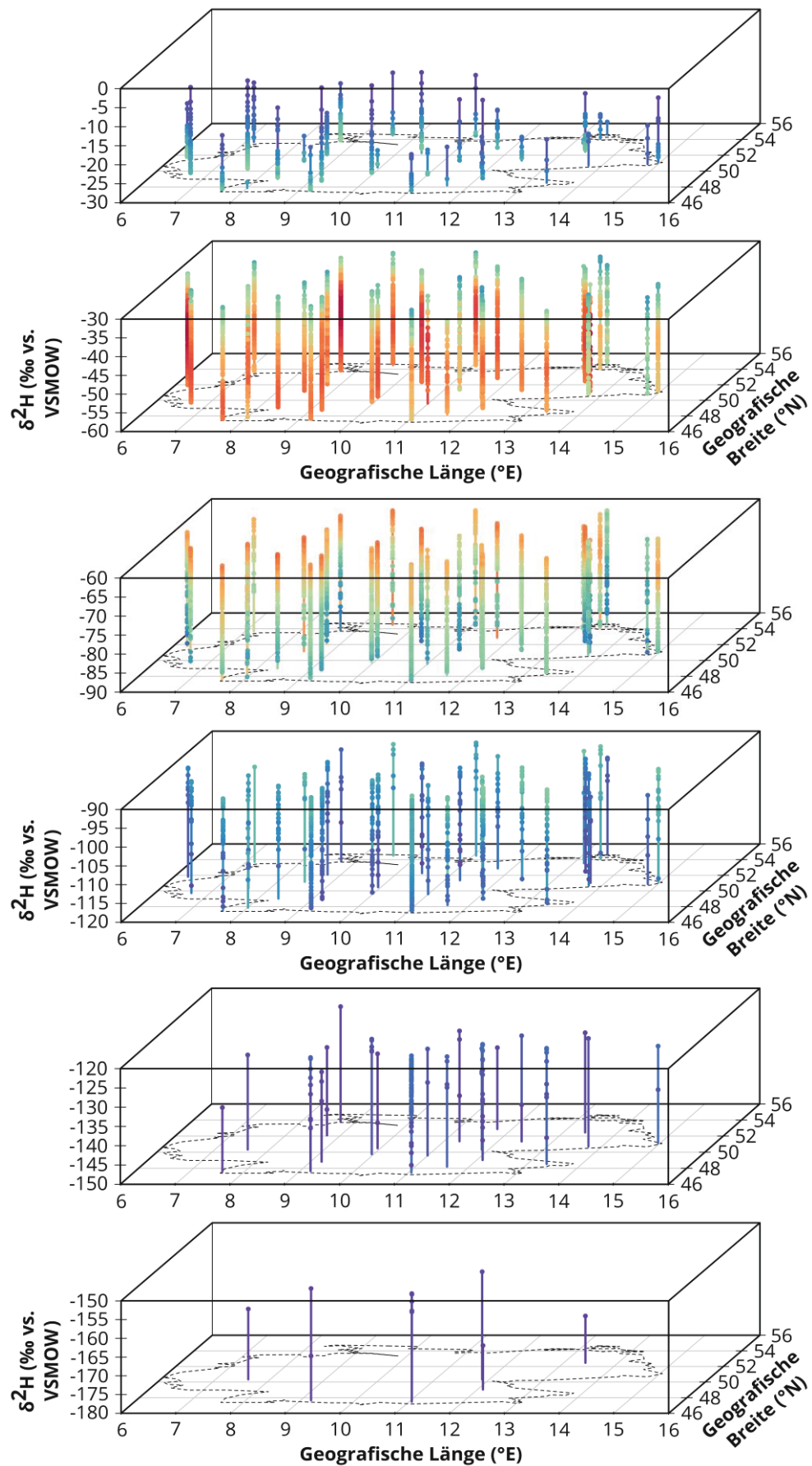


**Abbildung B5-6.** Dichte-Darstellung des Zusammenhangs zwischen  $\delta^2\text{H}$ - (links) bzw.  $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten (rechts) für Niederschlagswässer und dem Monat der Erfassung. Skala der Dichtedarstellung: niedrig = lila → blau → grün → gelb → rot = hoch. Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).

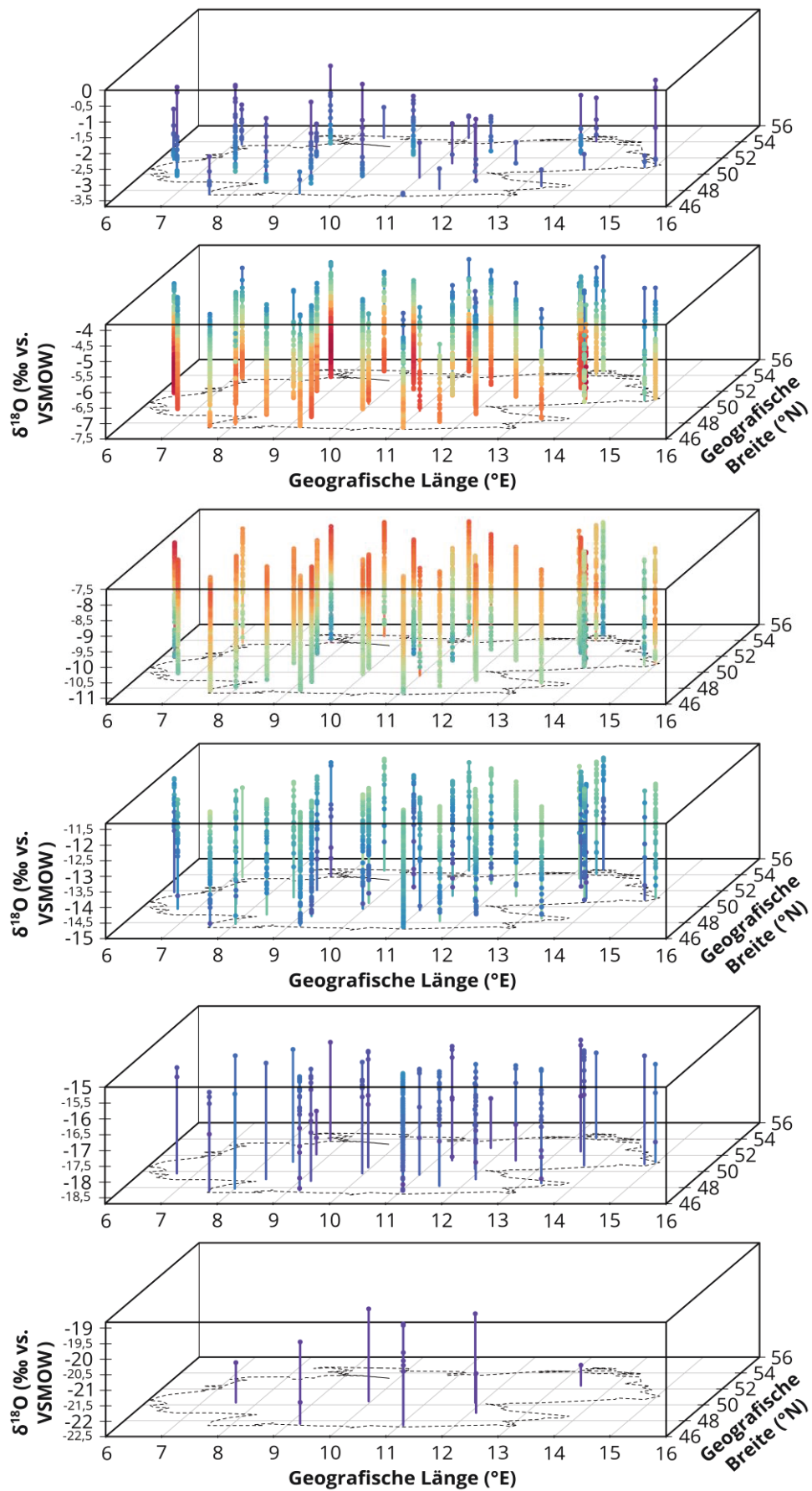


**Abbildung B5-7.** Dichte-Darstellung des Zusammenhangs zwischen  $\delta^2\text{H}$ - (links) bzw.  $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten (rechts) für Niederschlagswässer und dem Jahr der Erfassung. Skala der Dichtedarstellung: niedrig = lila → blau → grün → gelb → rot = hoch. Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).

[Anmerkung: Zwischen dem Zeitraum von ca. 1960 – 1965 (erste Isotopenmessungen natürlicher Wässer) und dem Zeitraum ab ca. 1975 (Standardisierung und Etablierung der Messtechnik in den Laboren) besteht eine Lücke von etwa 10 Jahren, in welcher keine bzw. nur sehr wenige Daten vorliegen. Infolgedessen fehlt dieser Zeitbereich in der Grafik.]



**Abbildung B5-8a.** Räumliche Dichteverteilung der  $\delta^2\text{H}$ -Messdaten für Niederschlagswässer. Skala der Dichtedarstellung: niedrig = lila → blau → grün → gelb → rot = hoch. Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).



**Abbildung B5-8b.** Räumliche Dichteverteilung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Messdaten für Niederschlagswässer. Skala der Dichtedarstellung: niedrig = lila → blau → grün → gelb → rot = hoch. Datenquelle: [IAEA/WMO \(2019\)](#).



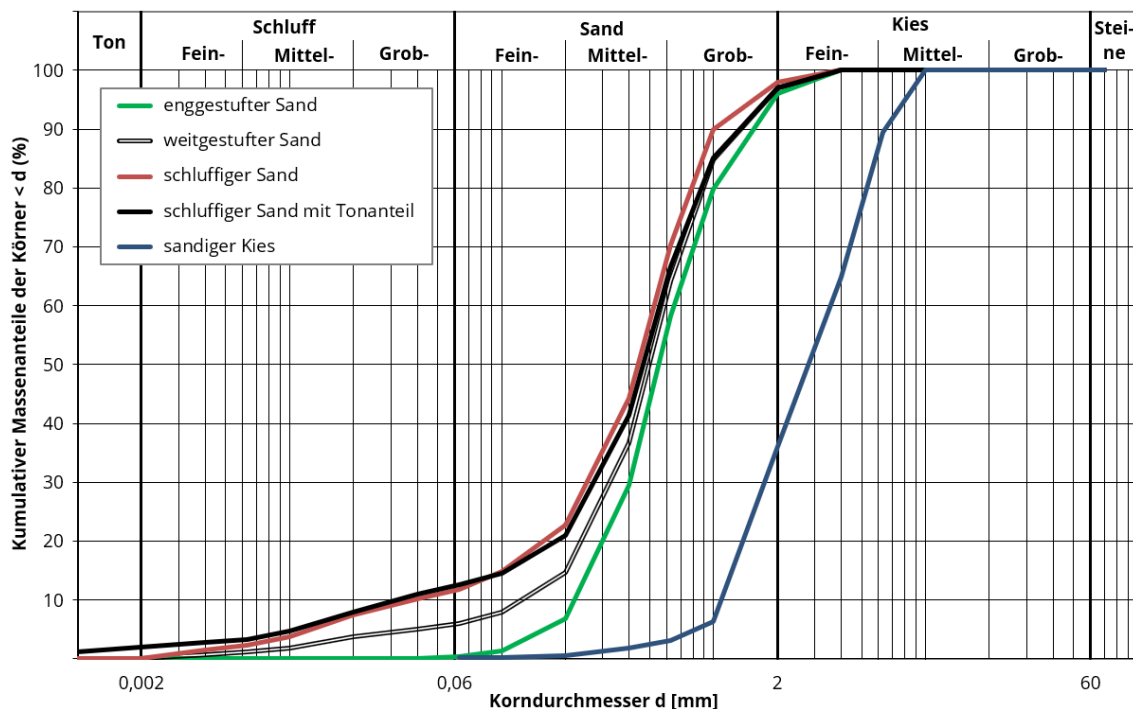
## Zu Kapitel 6 – Laborskala-Untersuchungen

**Tabelle B6-1:** Zusammensetzung und Charakteristika der fünf Hauptsedimente für die Durchströmungsexperimente in Abschnitt 6.2 und z.T. 6.3 [aus [BINDER ET AL. \(2019A,B\)](#); übersetzt].

Bezeichnung des Sediments	enggestufter Sand	weitgestufter Sand	schluffiger Sand	schluffiger Sand mit Tonanteil	sandiger Kies
Komponenten <sup>1</sup>	8/8×PR	6/8×PR, 2/8×HE	4/8×PR, 4/8×HE	6/8×PR, 1/8×HE, 1/8×LP (bzw. 1/8×FB)	wie enggestufter Sand, aber ca. 2/3 durch Kies ersetzt
Sand- und Kiesanteil (Massen-%)	100	93–94	88–89	86–87	100
Schluff- und Tonanteil (Massen-%)	0	6–7	11–12	13–14 (~2% Kaolinit / Montmorillonit)	0
Gleichförmigkeit $C_U = d_{60\%}/d_{10\%}$	3	5	13	19	2
gesättigte geohydraulische Leitfähigkeit bei 10 °C (m s <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	3–4×10 <sup>-4</sup>	1–2×10 <sup>-6</sup>	8×10 <sup>-7</sup>	3×10 <sup>-7</sup>	7×10 <sup>-3</sup>
Gesamtporenvolumen (Vol.-%) <sup>3</sup>	34,7	29,1	30,4	32,1	36,2

<sup>1</sup> Abkürzungsschlüssel für Sediment-Herkunft: PR ... Kiesgrube Pratzschwitz (nahe Pirna), HE ... Ausgrabung in Heidenau (nahe Pirna), LP ... Lehmputz, FB ... Friedländer Blauton; <sup>2</sup> gemessen im Permeameter-Versuch (Darcy-Experiment)

<sup>3</sup> basierend auf vergleichenden Dichtemessungen (für die Laborsäulen)



**Abbildung B6-1.** Kornverteilungslinien der in den Durchströmungsexperimenten genutzten Sedimente. Erfassung erfolgte über kombinierte Nasssiebung und Sedimentation (außer bei sandigem Kies). Bei dem Sediment „schluffiger Sand mit Tonanteil“ handelt es sich um die Variante mit Kaolinit-Tonmineralien. Die Vergleichsvariante mit quell- und schrumpffähigen Montmorillonit-Tonmineralien unterscheidet sich in der Kornverteilung nur unwesentlich. [Hinweis: Die experimentelle Erfassung dieser Daten (sowie die Anmischung der Sedimente) erfolgte originär durch den Autor dieser Arbeit; dennoch fand bereits eine Teilveröffentlichung durch [TRITSCHLER \(2019\)](#) statt.]

**Tabelle B6-2.** Tracer- und Hintergrundwerte für die 1-D-Durchströmungsexperimente LAB1 bis LAB3. Die Initial-Hintergrundwerte beziehen sich auf den Zustand nach der kontinuierlichen Applikation des unveränderten Grundwassers. [aus [BINDER ET AL. \(2019A,B\)](#) entnommen, übersetzt]

Untersuchung	Tracer-Applik.	Messgröße (Einheit)	Tracer-Werte (am Säulen-zufluss)	Hintergrund-Werte (am Säulenausfluss jeweils zu Beginn der Experimente, Mittelwerte)				
				(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
LAB1 (Salztracer)	NaCl (24 h)	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	~ 6760 (ca. 3,3 g/L)	550	546	552	600	-
LAB1 (Isot.-synth. Regen)	$^2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2^{18}\text{O}$ (je 24 h)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	-35,6	-62,3	-61,9	-61,3	-61,2	-
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-2,9	-8,8	-8,7	-8,5	-8,5	-
LAB1 (weitere Tracer)	KBr (24 h)	KBr-Konz. ( $\text{mg L}^{-1}$ )	100	0,5	0,9	0,9	1,3	-
	Uranin (24h)	Uranin-Konz. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	~580	<1	<1	<1	<1	-
LAB2 (Salztracer)	NaCl (II: 24 h, V: kont.)	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	~ 6710 (ca. 3,3 g L <sup>-1</sup> , bei (II) Wdh. von LAB1)	-	545	-	-	546
LAB2 (Schnee)	Neuschnee (II: 24 h, V: kont.)	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	43	-	542	-	-	543
		$\delta^2\text{H}$ (‰)	-122,3	-	-61,3	-	-	-61,7
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-16,5	-	-8,3	-	-	-8,7
LAB3 (Schnee)	Altschnee (24 h)	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	139	542	-	-	-	-
		$\delta^2\text{H}$ (‰)	-74,0	-61,4	-	-	-	-
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-11,1	-8,7	-	-	-	-
LAB3 (Regen)	Gebirgsregen (24 h)	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	37	534	-	-	-	-
		$\delta^2\text{H}$ (‰)	-47,6	-61,4	-	-	-	-
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-5,4	-8,4	-	-	-	-
	Sommerregen (24 h)	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	25	544	-	-	-	-
		$\delta^2\text{H}$ (‰)	-50,8	-60,9	-	-	-	-
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-7,3	-8,7	-	-	-	-

(I) enggestufter Sand (II) weitgestufter Sand (III) schluffiger Sand (IV) schluffiger Sand mit Tonanteil (V) sandiger Kies

**Tabelle B6-3.** Darcy-Geschwindigkeiten (in  $\text{cm d}^{-1}$ ) in den 1-D-Durchströmungsexperimenten.

Untersuchung	enggestufter Sand	weitgestufter Sand	schluffiger Sand	schluffiger Sand mit Tonanteil	sandiger Kies
LAB1	6,8	6,5	6,7	5,4	-
LAB2	-	6–7	-	-	172–179
LAB3	7,6	-	-	-	-

**Tabelle B6-4.** Ermittelte Transportparameter für die Testsedimente (Mittelwert über die jeweiligen Tracer Deuteriumoxid, Wasser- $^{18}\text{O}$ , NaCl, KBr bzw. Schnee) unter Verwendung des DDMT-Ansatzes (Software: CXTFIT). Für die Anpassung angewandte Qualitätskriterien waren  $R^2$ , RMSE sowie die optisch-visuelle Übereinstimmung. [Tabelle auf Basis von Daten aus [BINDER ET AL. \(2019A,B\)](#) erstellt].

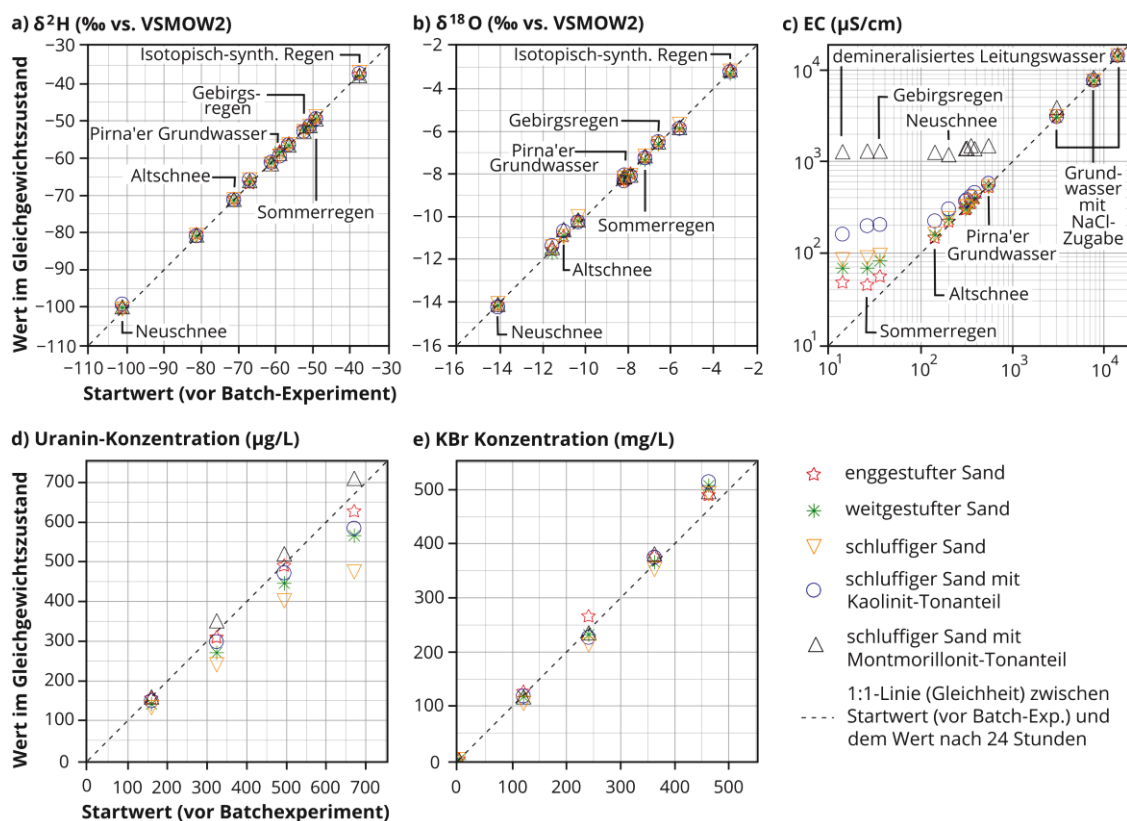
Sediment	enggestufter Sand	weitgestufter Sand	schluffiger Sand	schluffiger Sand mit Tonanteil	sandiger Kies
$n_m$ (%)	32,1	20,7	15,9	6,5	33,9
$n_{im}$ (%)	2,6	8,4	14,5	25,6	2,4
$\alpha_L$ (cm)	0,19	0,55	1,16	2,17	0,22
$\omega$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0,1 – 0,01 <sup>1</sup>	0,12	0,24	0,35	0,2

<sup>1</sup> Einfluss der Massentransferrate auf das Gesamtergebnis ist hier sehr gering (aufgrund des sehr geringen Anteiles des immobilisierten Porenraums ( $\beta$  beträgt ~93%), u.a. zurückzuführen auf die Abwesenheit von Kornfraktionen kleiner 63  $\mu\text{m}$  und den geringen  $C_U$ -Wert) → Simulation auch über ADE möglich

**Tabelle B6-5** Applizierte Konzentrationen der Testsubstanzen (klassische Tracer, Niederschlagswasser) bzw. entsprechende physikochemische Parameter zu Beginn der Batchreaktorstudie. Alle Isotopenwerte beziehen sich auf VSMOW2. Die angegebenen Bandbreiten beinhalten jeweils mehrere Teilproben (NaCl: 3x; KBr: 4x; Uranin: 4x; natürliches Niederschlagswasser [→ Tabelle 6-1]: 1x unveränderte Applikation, 1x als A-priori-Mischung mit Pirna'er Grundwasser im Verhältnis 1:1). [aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#), übersetzt]

Substanz	Messgröße (Einheit)	realisierte 'Konzentration'
<i>Hintergrundwasser</i>		
Pirna'er Grundwasser	EC (µS/cm)	542
	KBr-Konzentration (mg/L)	<1
	Uranin-Konzentration (µg/L)	<1
	$\delta^2\text{H}$ (‰)	-61,1
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-8,2
<i>Referenztracer sowie Niederschlagswasser</i>		
NaCl	EC (µS/cm)	3.040 bis 14.220
KBr	KBr-Konzentration (mg/L)	120,3 bis 463,3
Uranin	Uranin-Konzentration (µg/L)	~160 bis ~670
demineralisiertes Leitungswasser	EC (µS/cm)	14
Isotopisch-synthetischer Regen	$\delta^2\text{H}$ (‰)	-37,4 <sup>a</sup> und -49,5 <sup>b</sup>
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-3,2 <sup>a</sup> und -5,6 <sup>b</sup>
natürliches Niederschlagswasser: Sommer- und Gebirgsregen	EC (µS/cm)	26 <sup>a</sup> bis 304 <sup>b</sup>
	$\delta^2\text{H}$ (‰)	-50,7 <sup>a</sup> bis -58,9 <sup>b</sup>
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-6,6 <sup>a</sup> bis -7,8 <sup>b</sup>
natürliches Niederschlagswasser: Alt- und Neuschnee	EC (µS/cm)	140 <sup>a</sup> bis 386 <sup>b</sup>
	$\delta^2\text{H}$ (‰)	-101,3 <sup>a</sup> bis -67,0 <sup>b</sup>
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-14,1 <sup>a</sup> bis -10,4 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> direkte Applikation, <sup>b</sup> Applikation in Form einer A-priori-Mischung mit Pirna'er Grundwasser (~1:1 Mischung)



**Abbildung B6-2.** Vollständige Darstellung der Stabilitätstest-Resultate (entspricht Abbildung 6-16 ergänzt um Uranin (d) und Kaliumbromid (e)). [Grafik aus [BINDER ET AL. \(2019B\)](#), übersetzt]

## Zu Kapitel 7 – Feldskala-Untersuchungen

**Tabelle B7-1.** Setup des Push-Drift-Pull-Tracer-Experimentes mit Neuschnee-Schmelzwasser (Untersuchung FELD3) am Standort in Pirna-Copitz [zwei Tabellen aus [BINDER ET AL. \(2019A\)](#) kombiniert, übersetzt].

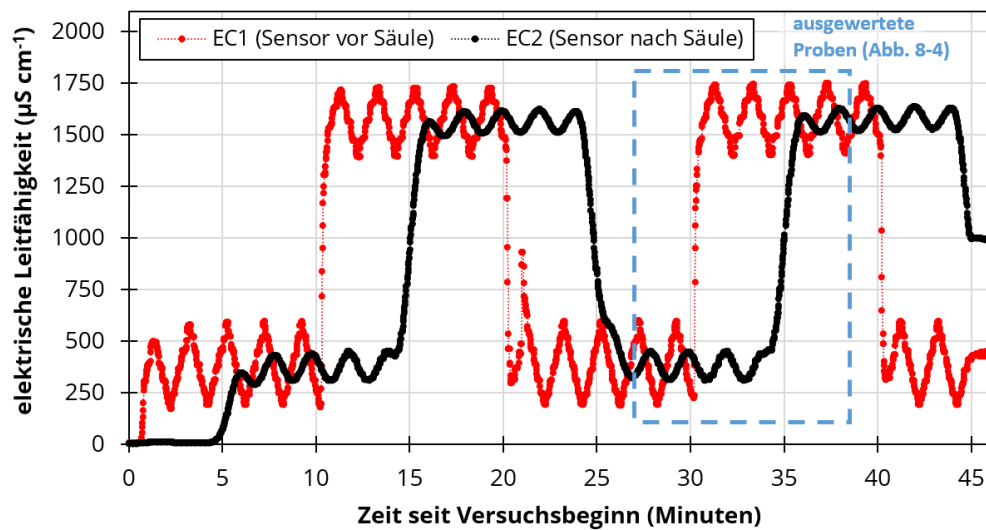
Parameter und Einheit		Wert (bzw. Wertebereich)
Push-Phase / Injektion des Schmelzwassers	Volumen (m <sup>3</sup> )	1,05
	Rate (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	9,2
	Dauer (h)	0,11
	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs. VSMOW2)	-122,9 bis -123,8
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW2)	-16,6 bis -16,8
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	45,2
Chaser-Injektion (Chemie wie Grundwasser)	Uranin-Konzentration (mg L <sup>-1</sup> )	2,4
	Volumen (m <sup>3</sup> )	0,5
	Rate (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	6,3
	Dauer (h)	0,08
Drift-Phase	Dauer (h)	2,01
Pull-Phase / Wasserextraktion	Volumen (m <sup>3</sup> )	15,5
	Rate (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	10,2
	Dauer (h)	1,51
	Absenkung in FI 7 (cm)	~9
Grundwasserleiter	Mächtigkeit (m)	~4 (nur die unteren 3 Meter sind an FI7 verfiltert)
	Hydraulischer Gradient (-)	~5 × 10 <sup>-4</sup>
	Hydraulische Leitfähigkeit (m s <sup>-1</sup> )	~1,5 × 10 <sup>-3</sup> bis ~2 × 10 <sup>-2</sup> (erlaubter Wertebereich)
	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs. VSMOW2)	-61,6 bis -62,1
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW2)	-8,3 bis -8,6
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	531
	Uranin-Konzentration (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,001

**Tabelle B7-2.** Mittels numerischer Modelle ermittelte Transportparameter-Kombinationen für die Push-Drift-Pull-Tracer-Experimente in Elsteraue/Zeitz (FELD1, Grundwasser markiert mit Uranin und Deuteriumoxid) und in Pirna (FELD3, Neuschnee-Schmelzwasser markiert mit Uranin).

Versuch	FELD1: Elsteraue / Zeitz (Abstrom der SAFIRALL-Anlage)	FELD3: Pirna (im Bereich des Brunnenfelds)
<i>Hinweise</i>		
genutzte Methodik	manuelle Anpassung über Random-Walk-Ansatz (zusätzlich Vergleich mit MODFLOW / MT3DMS)	MODFLOW / MT3DMS; Optimierung erfolgt via BeoPEST-Kopplung (12 Kerne) mit Nutzung von FloPy
Details in ...	<a href="#">KLOTZSCH ET AL. (2016)</a>	<a href="#">BINDER ET AL. (2019A)</a>
ausgewertete Beobachtungsdaten	nur Uranin ( $\delta^2\text{H}$ jedoch deckungsgleich)	Uranin, EC, $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{18}\text{O}$ sowie max. Absenkung des Wasserstandes; Anpassung erfolgt gekoppelt
<i>Hydraulische Parameter</i>		
$K_H$ (m s <sup>-1</sup> )	Vorgabe über Flowmeter-Messung (~ 6 × 10 <sup>-6</sup> bis 5 × 10 <sup>-4</sup> )	7 × 10 <sup>-3</sup> bis 1 × 10 <sup>-2</sup> (im Bereich des Grundwasserleiters)
$K_V$ (m s <sup>-1</sup> )	keine Vertikalkomponente berücksichtigt	1/10 von $K_H$ (Vorgabe)
<i>Stofftransportparameter</i>		
$n_m$ (%)	~ 30	20,7 bis 22,0
$n_{im}$ (%)	~ 5	7,1 bis 8,3
$\alpha_L$ (cm)	~ 2 (Vorgabe: $\alpha_T$ beträgt 1/10 von $\alpha_L$ )	8,7 bis 10,7 (Vorgabe: $\alpha_T$ beträgt 1/10 von $\alpha_L$ )
$\omega$ (d <sup>-1</sup> )	0,4 bis 0,5	~ 1 bis 2
$D_p$ (m s <sup>-2</sup> )	Diffusion nicht berücksichtigt	~ 3 × 10 <sup>-10</sup> bis 2 × 10 <sup>-9</sup> (vordefiniert)
Retardationsfaktor	Sorption nicht berücksichtigt	für EC: ~1,06



## Zu Kapitel 8 – Verhalten in komplexen Systemen



**Abbildung B8-1.** Vollständiger Verlauf der EC-Werte vor (EC1) und nach (EC2) der Versuchssäule während des dynamischen Vermischungsexperimentes [Daten aus [HENSEL \(2017\)](#)]

**Tabelle B8-1.** Ermittelte Transportparameter für die vier Optimierungsansätze A1 bis A4 zur Auswertung des Experimentes zur Bewertung des Temperatureinflusses. Im Fall der Ansätze A3 und A4 gelten die bei 10 °C angegebenen Werte auch für 3 °C, 20 °C und 30 °C. [Tabelle in verkürzter Form aus [BINDER ET AL. \(in Revision\)](#) entnommen; Standardabweichungen zu den jeweiligen Parametern sowie Temperaturfaktoren können dort eingesehen werden].

Parameter	Versuchs- temperatur	A1: ADE	A2: DDMT, keine Kopplung	A3: DDMT, schwache Kopplung	A4: DDMT, starke Kopplung
<i>Transportparameter</i>					
$\beta = \frac{n_m}{n}$ (%)	3 °C	79,1	69,2	wie bei 10 °C	wie bei 10 °C
	10 °C = $T_{ref}$	81,2	68,5	68,2	70,1
	20 °C	83,6	67,7	wie bei 10 °C	wie bei 10 °C
	30 °C	86,7	66,8	wie bei 10 °C	wie bei 10 °C
$\alpha_L$ (cm)	3 °C	8,5	3,5	wie bei 10 °C	wie bei 10 °C
	10 °C = $T_{ref}$	9,1	3,2	3,1	3,8
	20 °C	9,8	2,9	wie bei 10 °C	wie bei 10 °C
	30 °C	10,6	2,6	wie bei 10 °C	wie bei 10 °C
$Da = \frac{\omega \times x}{v \times n_m}$ (-)	3 °C	-	0,47	0,52	0,35 (berechnet)
	10 °C = $T_{ref}$	-	0,57	0,58	0,44
	20 °C	-	0,68	0,65	0,59 (berechnet)
	30 °C	-	0,83	0,76	0,77 (berechnet)
<i>Qualität der Optimierungsansätze A1 bis A4</i>					
$R^2$ (-)		0,973–0,983	0,998–0,999	0,998	0,996
RMSE ( $\mu S\ cm^{-1}$ ) <sup>1</sup>		95,8–109,0	20,9–36,9	27,9	38,9
$\sigma_{\beta,PEST}$ (%) <sup>2</sup>		0,04–0,07	0,01–0,05	0,03	0,03
$\sigma_{\alpha_L,PEST}$ (cm) <sup>2</sup>		0,02–0,04	0,02–0,04	0,01	0,01
$\sigma_{Da,PEST}$ (-) <sup>2</sup>		-	$1,0 \times 10^{-3}$ – $2,6 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$ – $1,9 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$ – $2,4 \times 10^{-3}$

<sup>1</sup>initialer Tracer-zu-Hintergrund-Unterschied (d.h. der Referenzwert) beträgt ~2,7 mS cm<sup>-1</sup>

<sup>2</sup>berechnete Standardabweichungen zwischen den 8 PEST-Durchläufen mit verschiedenen Startbedingungen

**Tabelle B8-2.** Arrhenius-Aktivierungsenergien  $E_A$  und zugehörige prä-exponentielle Faktoren  $A_E$ . Diese Werte wurden mittels Trendlinienberechnung im Arrhenius-Diagramm bestimmt.

Parameter	$E_A$ ( $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	$A_E$	Kommentar
$D_p$	20271	$1,99 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-2}$	theoretischer Wert (entspricht Viskositätsänderung)
$\omega$	14523	$1,29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	Auswertungsansatz A2
	9512	$4,55 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	Auswertungsansatz A3
	20271	$3,36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Auswertungsansatz A4, d.h. $\omega$ -Verhältnis zwischen den Temperaturlevels ist vordefiniert (wie bei $D_p$ )